# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU MERCREDI 9 JUIN 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.



Dans cette Note des recherches antérieures (¹) sur une équation f(x,y,z,p,q;m) = 0 où f, pour m infiniment petit, tend vers  $(y-p)^2+q^2$  sont reprises avec recours comparés à deux méthodes. Grâce à ce double processus, une solution construite, en des cas très larges, vient confirmer le résultat général obtenu en raisonnant par l'absurde (²).

1. J'ai déjà signalé l'intérêt de substituer à une F(x, y, z, p, q) = o un système (S):

$$p = A(x, y, z, u), q = B(x, y, z, u)$$
 (3)

en imposant à la fonction u de x, y, z d'être solution de l'équation

$$\Omega = \mathbf{A}_u \frac{\partial u}{\partial y} - \mathbf{B}_u \frac{\partial u}{\partial x} + (\mathbf{B}\mathbf{A}_u - \mathbf{A}\mathbf{B}_u) \frac{\partial u}{\partial z} + \mathbf{A}_y - \mathbf{B}_x + \mathbf{B}\mathbf{A}_z - \mathbf{A}\mathbf{B}_z = \mathbf{0}.$$

Le problème de Cauchy pour F = 0 et pour la courbe lieu du point x(v), y(v), z(v) se ramène au problème de Cauchy pour  $\Omega = 0$  et la courbe K lieu du point x(v), y(v), z(v), u(v) en déterminant u(v) par la condition

(7) 
$$\mathbf{A}[x(v), y(v), z(v), u]x'(v) + \mathbf{B}[x(v), y(v), z(v), u]y'(v) = z'(v),$$

donnant localement u(v) à titre univoque, sous la réserve  $A_u x'(v) + B_u y'(v) \neq 0$ . Moyennant la non-annulation, dans le champ efficace, de

$$\theta = A_r - B_x + BA_z - AB_z$$
 (condition  $\theta$ ),

ce nouveau problème de Cauchy donne une variété bidimensionnelle  $(\mathfrak{V})$ , lieu des caractéristiques de  $\Omega = 0$  s'appuyant sur K. La projection de  $\mathfrak{V}$  sur u = 0, fournit la solution du problème de Cauchy pour F = 0, cette surface étant engendrée par les caractéristiques de F = 0, dont chacune est projection, sur u = 0, d'une caractéristique de  $\Omega = 0$ . On peut, tant dans l'espace x, y, z, u

<sup>(1)</sup> G. Bouligand, J. Math. pures et appl., 9e série, 16, 1937, p. 251-266.

<sup>(2)</sup> Loc. cit., no 6, p. 257-259.

<sup>(3)</sup> Ann. Soc. Pol. Math., 20, 1947, p. 233-236.

que dans l'espace x, y, z, déterminer la solution par trois fonctions x(u, v), y(u, v), z(u, v), le recours à u comme paramètre dans l'étude tridimensionnelle, comme coordonnée dans l'étude quadridimensionnelle, convenant sous les réserves indiquées. Le plan tangent en un point de cette surface, prise dans l'espace x, y, z, est déterminé par les deux vecteurs

$$\overrightarrow{\widehat{\mathbf{U}}}(\mathbf{B}_{u}, -\mathbf{A}_{u}, \mathbf{A}\mathbf{B}_{u} - \mathbf{B}\mathbf{A}_{u}) \quad \text{ et } \quad \overrightarrow{\widehat{\mathbf{V}}}(x_{v}, y_{v}, \mathbf{A}x_{v} + \mathbf{B}y_{v}),$$

sauf quand leur produit vectoriel (-AD, -BD, D), avec  $D = A_u x_v + B_u y_v$  s'annule: ce qui implique pour  $\mathcal{V}$ , en chaque point où D = 0, l'existence d'une tangente parallèle à l'axe des u; tandis que la projection de  $\mathcal{V}$  sur u = 0, le long de la courbe définie par D = 0, a en général une arête de rebroussement.

2. Supposons qu'outre x, y, z, u, les fonctions A, B du n° 1 contiennent un paramètre m, et tendent uniformément pour m infiniment petit, vers des fonctions  $A^*(x, y, z)$ ,  $B^*(x, y, z)$  indépendantes de u, cette uniformité du voisinage persistant pour les dérivées premières correspondantes. Ce genre d'hypothèse exprime d'une seconde manière (quant aux textes cités) le voisinage indéfini, quand m tend vers zéro, de F = 0, avec l'équation

(Pf) 
$$dz = A^*(x, y, z) dx + B^*(x, y, z) dy,$$

laquelle est privée de surfaces intégrales si  $A_r^* - B_z^* + B^*A_z^* - A^*B_z^*$  ne s'annule pas. Ce second point de vue est plus large que celui des textes cités, où l'on avait, pour m très petit, une équation à cône élémentaire convexe : ce qui, au départ, est une circonstance indépendante des prémisses intervenant dans la nouvelle position du problème. Mais, en rapprochant les deux cas, il devient naturel d'étudier le système  $(\sigma)$  suivant :

$$p = y + \varepsilon g(x, y, z, p, q) \cos u, \qquad q = \varepsilon g(x, y, z, p, q) \sin u,$$

où g peut d'ailleurs contenir  $\varepsilon$ . La théorie des fonctions implicites (TFI) permet, sous conditions assez larges, de passer de  $(\sigma)$  au système  $(\sigma')$  suivant

$$p = y + \varepsilon h(x, y, z) \cos u + \varepsilon^2 \varphi(x, y, z, \cos u, \sin u, \varepsilon),$$

$$q = \varepsilon h(x, y, z) \sin u + \varepsilon^2 \psi(x, y, z, \cos u, \sin u, \varepsilon),$$

en assurant à  $\varphi$ ,  $\psi$  des dérivées premières continues quant aux diverses variables. Reprenons le problème de Cauchy pour  $(\sigma')$  et pour une courbe intégrale x=v, y=f'(v), z=f(v) de  $dz=y\,dx$ ; c'est la projection sur u=o d'une courbe K, lieu du point [v,f',f,u(v)] où u(v) s'obtient par la condition  $(\tau)$  qui donne ici

$$(\tau_{\varepsilon})$$
  $\cos u + \sin u f'' + \varepsilon(\ldots) = 0.$ 

La TFI, partant de la résolution de  $(\tau_0)$ , garantit celle de  $(\tau_{\varepsilon})$  pour  $\varepsilon$  assez petit. La valeur de  $\theta$  — 1 étant pareillement de l'ordre de  $\varepsilon$ , la condition  $\theta$  du n° 1 est satisfaite. D'autre part, D est le produit de  $\varepsilon h$  par

$$-\sin u \,\dot{x}_{\rho} + \cos u \,y_{\rho} + \varepsilon(\ldots) = -\sin u + \cos u \,f'' + \varepsilon(\ldots) = \Delta_{\varepsilon}.$$

La résolution de l'équation  $\Delta_{\epsilon}$  = 0 se fait encore, grâce à la TFI, à partir de celle de  $\Delta_0$  = 0.

En suivant la voie ainsi tracée, on voit persister, pour la solution du problème de Cauchy dans les conditions indiquées, les caractères généraux qu'on obtiendrait par un calcul facile, dans le cas où la fonction g introduite dans  $(\sigma)$  se réduirait à une constante, et dont le plus essentiel est le resserrement indéfini, sur cette surface, des arêtes de rebroussement. Les calculs dominés par le principe de la méthode des perturbations en Mécanique céleste, seront détaillés dans un autre recueil.

J'ajoute enfin que, même sous l'effet de conditions de type usuel imposées aux dérivées du système (S), introduit au n° 1, la seule convergence vers l'équation (Pf) du n° 2 peut donner lieu à des résultats assez variés.

CHIMIE PHYSIQUE. — Étude de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque à l'aide de la spectrographie d'absorption infrarouge; rectification concernant la mise en évidence d'un composé intermédiaire (moloxyde); résultats de nouveaux essais. Note de MM. Émile Briner, Philippe de Chastonay, Imfried Sper et Henri Paillard.

Dans le travail exposé dans de précédentes publications (¹), il s'agissait de reconnaître si, dans le spectre des solutions d'aldéhyde benzoïque en voie d'autoxydation, apparaissaient des bandes autres que celles appartenant à l'aldéhyde et aux acides benzoïque et perbenzoïque. Or, dans tous les essais effectués, une nouvelle bande, de fréquence 1270 cm<sup>-1</sup>, s'est manifestée, puis développée, avec l'avancement de l'autoxydation, pour régresser ensuite, dès l'arrêt du courant d'oxygène. En raison de ce comportement, cette bande avait pu être attribuée à un corps intermédiaire nouveau, un « moloxyde », précédant l'acide perbenzoïque dans le processus de l'autoxydation.

Cependant, à la suite de nouvelles mesures, faites sur des solutions d'un acide perbenzoïque que nous avons obtenu très pur, nous avons reconnu que la bande 1270 cm<sup>-1</sup> appartient à l'acide perbenzoïque lui-même. Dans les recherches précédentes cette bande avait été masquée par la présence, dans la solution, de faibles proportions d'éther, incomplètement éliminées par les extractions. Ainsi le processus de l'autoxydation, tel, du moins qu'il apparaît à la spectrographie infrarouge, se réduit aux deux réactions successives :

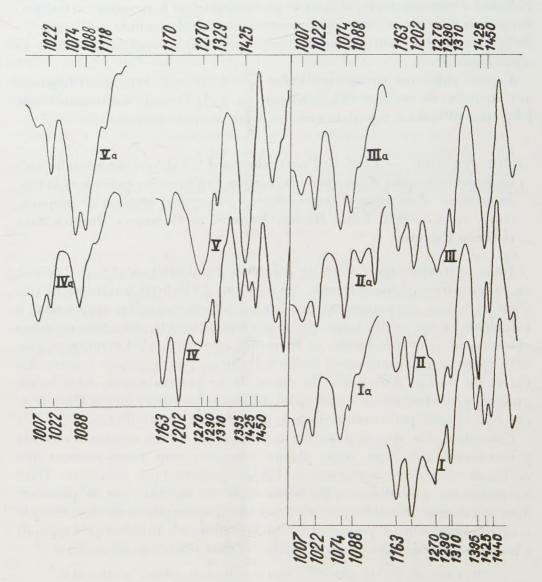
$$C_6H_5.CHO + O_2 = C_6H_5.CO_3H;$$
  $C_6H_5.CO_3H + C_6H_5.CHO = 2C_6H_5.CO_2H.$ 

C'est sur cette base que nous avons repris nos recherches; nous en donnons ci-après quelques uns des principaux résultats.

<sup>(1)</sup> E. Briner et P. de Chastonay, Comptes rendus, 238, 1954, p. 32; E. Briner, P. de Chastonay et H. Paillard, Helvetica Chimica Acta, 37, 1954, p. 345.

Ils sont représentés dans la figure par des spectres d'absorption infrarouge couvrant la région 1000 à 1460 cm<sup>-1</sup>, que nous avons plus spécialement prise en considération.

Les spectres V et Va se rapportent à une solution, dans CCl<sub>4</sub>, d'acide perbenzoïque; à notre connaissance, cet acide n'a pas jusqu'à présent fait l'objet de mesures spectrales dans l'infrarouge. Les bandes 1270 cm<sup>-1</sup> (très forte, coefficient d'extinction,  $\varepsilon = 520$ ) et 1088 cm<sup>-1</sup> (assez forte), sont celles dont nous envisageons ici l'évolution au cours de l'autoxydation.



L'acide perbenzoïque en solution se décompose lentement en acide benzoïque et en oxygène : après 12 h la bande 1270 cm<sup>-1</sup> a complètement disparu pour faire place à la bande 1290 cm<sup>-1</sup>, appartenant à l'acide benzoïque.

Les autres spectres ont trait à l'oxydation de solutions de même concentration initiale en aldéhyde benzoïque.

Spectres IV et IV a. Après autoxydation durant 30 mn, en présence de O2, apparition de

la bande 1270 cm<sup>-1</sup>, moyenne (densité optique, D = 0,62) et de la bande 1088 cm<sup>-1</sup>, très faible, non visible sur le dessin, car elle est adossée à une forte bande de l'aldéhyde.

Spectres III et III a. — Après autoxydation durant 30 mn, en présence de  $O_2 + o$ , 2 %  $O_3$ ; bandes 1270 cm<sup>-1</sup>, très forte (D = 1,71); bande 1088 cm<sup>-1</sup> assez forte.

Spectres II et II a. — Solution traitée comme ci-dessus, mais étudiée 3 h après arrêt de l'accès de O<sub>2</sub>; bandes 1270 et 1088 cm<sup>-1</sup> disparues.

Spectres I et I a. — Solution additionnée de 3 % du catalyseur, benzoate de cobalt, après autoxydation durant 30 mn; bande 1270 cm<sup>-1</sup> assez forte (D=1,15), bande 1088 cm<sup>-1</sup> faible.

Comme on le voit, ces spectres traduisent bien l'évolution de l'autoxydation selon le processus exposé plus haut. On remarquera l'accélération intense imprimée à l'autoxydation par la présence de 0,2 %  $\rm O_3$  dans  $\rm O_2$  (²); elle est même beaucoup plus marquée que celle due à l'action du catalyseur, benzoate de cobalt, réputé très actif.

Nous comptons revenir sur l'étude thermochimique de l'autoxydation (3), pour en rectifier l'interprétation selon les résultats exposés dans cette Note.

- M. ÉMILE BOREL fait hommage à l'Académie de la deuxième édition d'un Ouvrage de M. Paul Lévy intitulé : *Théorie de l'addition des variables aléatoires*, dont il a écrit la *Préface*, et qui constitue le fascicule I des *Monographies des probabilités* qu'il dirige.
- M. Roger Heim fait hommage du tome I d'un Ouvrage de M. ÉDOUARD BOUREAU intitulé : Anatomie végétale, dont il a écrit la Préface.
- M. Pierre Chevenard fait hommage du Traité de micro-analyse minérale qualitative et quantitative, tome I, de M. Clément Duval, dont il a écrit la Préface.

### CORRESPONDANCE.

M. ÉDOUARD BELIN prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Applications de la Science à l'Industrie, par le décès de M. René Barthélemy.

<sup>(2)</sup> Concernant l'action mobilisatrice exercée par l'ozone sur les molécules d'oxygène dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque et dans l'autoxydation en général, voir E. Briner, A. Démolis et H. Paillard, Helv. Chim. Acta, 14, 1931, p. 794; E. Briner, Mémoire d'ensemble, Bull. Soc. Chim. Fr., 15, 1948, p. 1.

<sup>(3)</sup> E. Briner et P. de Chastonay, Comptes rendus, 238, 1954, p. 339.

L'Académie est informée :

- 1º du Vº Congrès international des Grands Barrages, qui aura lieu à Paris et en Afrique du Nord, du 31 mai au 17 juin 1955.
  - 2° de la Semaine médicale de Paris qui se réunira du 3 au 10 octobre 1954.
- M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
  - 1° Conservation par le froid des denrées d'origine végétale, par Roger Ulrich.
  - 2º Paul V. Aubry. Monge. Le savant ami de Napoléon Bonaparte 1746-1818.
- 3º Lyautey l'Africain. Textes et lettres du Maréchal Lyautey présentés par Pierre Lyautey. II. 1913-1915.
- 4° Proceedings of the Seventh Pacific Science Congress of the Pacific Science Association held at Auckland and Christchurch, New Zealand 2nd February to 4th March, 1949. Vol. IV. Zoology. Vol. VI. Soil resources, forestry and agriculture.
- 5º Los estudios científicos en vergara a fines del siglo XVIII, por Leandro Silvan.
  - 6º Fran Kusan. Prodromus flore lisaja Jusgoslavije.
  - 7° Grada za zivot I rad Rudzera Boskovica, uredio Zeljko Маккоvic.
- 8º Spomenica Mise Kispatica (Mnemosynon Michaeli Kispatic ad centesimum eius natalem celebrandum dicatum, urednik Fran Tucan.
- 9º Nametnici i nametnicke bolesti konja, par Ivo Babic, Marcel Delak et Davor Mikacic.
- 10° Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti. Rasprave odjela za matematicke, fizicke i tehnicke nauke, Svezak 1, Broj 1.
- 11° Académie des Sciences de l'U.R.S.S. Institut d'informations scientifiques. Referativny Journal. Astronomia geodesia, n° 1. Fisika, n° 1.
- 12° The Danish Ingolf-Expedition. Vol. III, part 14. Cirripedia thoracica, par HJALMAR BROCH.
- ALGÈBRE. Généralisation de la théorie des r-idéaux de Prüfer-Lorenzen. Note de M. Karl Egil Aubert, présentée par M. Jacques Hadamard.

Nous esquissons ici une théorie générale des idéaux généralisant la théorie des r-idéaux de Prüfer-Lorenzen (¹). Cette théorie permet d'unifier de nombreux résultats dans différents domaines. Elle s'applique en particulier à la théorie des idéaux dans les anneaux, aux demi-groupes, treillis distributifs (filtres), treillis multiplicatifs, anneaux différentiels et anneaux topologiques.

<sup>(1)</sup> Math. Z., 45, 1939, p. 533-553.

Soit D un demi-groupe commutatif. On dit que l'on a défini sur D un système de r-idéaux ou r-système (resp. un système de r-idéaux finis) si l'on a défini une application  $\mathfrak{a} \to \mathfrak{a}_r$  des parties (finies) de D dans l'ensemble des parties de D, telle que :

 $\mathfrak{a} \subseteq \mathfrak{a}_r,$ 

 $\mathfrak{a} \subseteq \mathfrak{b}_r \to \mathfrak{a}_r \subseteq \mathfrak{b}_r,$ 

 $\mathfrak{ab}_r \subseteq \mathfrak{b}_r \cup (\mathfrak{ab})_r.$ 

Si  $\mathfrak{a} = \mathfrak{a}_r$  nous appelons  $\mathfrak{a}$  un r-idéal. Le r-système ainsi défini est dit de caractère fini si le r-idéal engendré par  $\mathfrak{a}$  est égal à la réunion des r-idéaux engendrés par les parties finies de  $\mathfrak{a}$ . Nous nous bornons ici à indiquer quelques-unes des applications de l'extension aux r-idéaux de caractère fini de trois théories classiques : la théorie de Krull dans un anneau commutatif sans condition de chaîne, la théorie des anneaux Nœthériens et la théorie des anneaux de Dedekind.

1. Toute la théorie de Krull (2) se développe pour les r-idéaux selon les méthodes mêmes de Krull. En particulier, le radical d'un r-idéal a est égal à l'intersection de tous les r-idéaux premiers minimaux contenant a Ce résultat a de nombreuses applications. D'abord il comprend le cas ordinaire des idéaux dans un anneau. Plus généralement on peut considérer des annoïdes commutatifs, c'est-à-dire des structures algébriques où sont définies des opérations additives et une multiplication supposée associative, commutative et distributive par rapport aux opérations additives. En particulier un treillis distributif peut être considéré comme un annoïde avec, soit l'intersection, soit l'union comme multiplication. Nous retrouvons que, dans le premier cas, un idéal dans un treillis est égal à l'intersection de tous les idéaux premiers qui le contiennent; et dans le deuxième cas, qu'un filtre est l'intersection de tous les ultrafiltres plus fins que lui. On vérifie également que les idéaux différentiels parfaits d'un anneau différentiel R forment un r-système par rapport au demi-groupe multiplicatif de R. On obtient ainsi une généralisation d'un théorème de Raudenbush (3) exprimant que chaque idéal différentiel parfait de R est égal à l'intersection de tous les idéaux différentiels premiers minimaux qui le contiennent. Les idéaux fermés dans un anneau topologique forment aussi un r-système, mais celui-ci n'est pas généralement de caractère fini, de sorte que la théorie précédente ne s'applique pas immédiatement. Toutefois une partie des résultats reste valable. Par exemple dans un anneau topologique il existe, pour chaque idéal fermé a, au moins un

<sup>(2)</sup> Math. Ann., 101, 1929, p. 729-744.

<sup>(3)</sup> Trans. Amer. Math. Soc., 36, 1934, p. 361-368.

idéal premier fermé qui est minimal parmi les idéaux premiers fermés contenant a.

- 2. La théorie des anneaux Nœthériens se généralise à la théorie des r-idéaux dans un demi-groupe r-Nœthérien, c'est-à-dire que l'on suppose ici en plus de la condition de chaîne pour les r-idéaux que chaque r-idéal irréductible est primaire. Cette dernière condition, satisfaite pour les r-systèmes habituels dans les anneaux, demi-groupes et treillis distributifs n'est pas vérifiée en général, ce que montrent des exemples dans les treillis multiplicatifs. Il est remarquable qu'en prenant le système des idéaux (latticiels) dans un treillis multiplicatif L par rapport au demi-groupe multiplicatif de L, nous aurons comme cas particulier la théorie des treillis Nœthériens de Dilworth et Ward (\*). En effet on démontre le théorème de représentation suivant : Chaque treillis multiplicatif entier, vérifiant la condition de chaîne ascendante est isomorphe au treillis multiplicatif des r-idéaux d'un certain demi-groupe. Signalons aussi qu'en utilisant les r-systèmes finis on obtient un théorème de représentation analogue pour les demi-treillis multiplicatifs (« gerbiers »). Ceci montre que la théorie générale des r-idéaux englobe la théorie des treillis multiplicatifs entiers avec condition de chaîne ascendante et la théorie des gerbiers. En opérant directement avec les éléments du système algébrique, la théorie des r-idéaux conduit à un calcul souvent plus souple et maniable. Ceci est particulièrement visible dans quelques théories où la condition de chaîne n'est pas satisfaite. Par exemple les traductions latticielles de la théorie de Krull sont beaucoup plus compliquées que la même théorie développée pour les r-idéaux. En outre les applications se traitent plus simplement.
- 3. La théorie des anneaux de Dedekind se généralise aussi aux r-idéaux généralisés. Notre théorème de représentation en donne une traduction latticielle comme corollaire immédiat et sous une forme plus complète que celles que nous avons vues ailleurs. Remarquons enfin que dans les cas où la théorie de Dedekind se généralise aux r-idéaux d'un demi-groupe D, les traces des r-idéaux fractionnaires de D sur le groupe des quotients G du sous-demi-groupe des éléments simplifiables de D, forment un r-système dans G au sens restreint de Prüfer-Lorenzen. Ainsi la théorie de Dedekind-Noether pour les r-idéaux donne un moyen pour relier la théorie générale donnée ici, avec la théorie classique de Prüfer-Lorenzen.

Le cas non-commutatif est susceptible d'un traitement analogue.

<sup>(4)</sup> Trans. Amer. Math. Soc., 45, 1939, p. 335-354.

THÉORIE DES GROUPES. — Structure de groupes d'ordre fini jouissant de la propriété  $P \pmod p$ . Note de  $M^{ne}$  Sophie Piccard, présentée par M. Arnaud Denjoy.

La présente Note contient 15 résultats d'une recherche de structure de groupes d'ordre fini jouissant de la propriété  $P \pmod p$  que possèdent non seulement tous les groupes abéliens mais aussi de nombreux groupes non abéliens. Cette propriété se traduit dans les relations caractéristiques de tout système minimum d'éléments générateurs.

Soit G un groupe d'ordre fini dont nous appelons « produit » la loi de composition. Définissons le groupe G au moyen d'un système d'éléments généteurs  $S_1, \ldots, S_m$  liés par les relations caractéristiques  $f_i(S_1, \ldots, S_m) = 1$ ,  $(i = 1, \ldots, n)$ . Soit  $n_{ij}$  le degré de  $f_i(S_1, \ldots, S_m)$  par rapport à  $S_j$   $(i = 1, \ldots, n; j = 1, \ldots, m)$ .

Supposons qu'il existe un nombre premier  $p \geq 2$ , tel que  $n_{ij} \equiv o \pmod{p}$   $(i = 1, \ldots, n; j = 1, \ldots, m)$ . Nous dirons que le groupe G jouit de la propriété  $P \pmod{p}$  par rapport au système d'éléments générateurs  $S_4, \ldots, S_m$ .

Alors le groupe G jouit des propriétés suivantes :

1° Le système d'éléments générateurs  $S_1, \ldots, S_m$  est minimum, autrement dit le groupe G ne saurait être engendré par moins de m éléments. Convenons d'appeler « base » de G tout système minimum d'éléments générateurs de ce groupe et appelons ordre d'une base le nombre d'éléments qui la composent. Le groupe G est à base d'ordre m.

2° Quel que soit la base  $T_4, \ldots, T_m$  de G, le groupe G jouit également par rapport à cette base de la propriété  $P \pmod{p}$ .

 $3^{\circ}$  L'ordre N du groupe G est un multiple de  $p^{m}$ .

4° Il existe un sous-groupe distingué  $\mathbf{M}_{00...0}$  d'ordre  $\mathbf{N}/p^n$  de G dont aucun élément ne fait partie d'une base de G.

Un élément de  $M_{00...0}$  peut être d'ordre  $\not\equiv$  0 (mod p).

5° L'ordre de tout élément de l'ensemble  $G - M_{00...0}$  est un multiple de p.

6° Le nombre total de bases de G est inférieur ou égal à

$$\left(\frac{N}{p^m}\right)^m\frac{(p^m-1)(p^m-p)\dots(p^m-p^{m-1})}{m!}$$

7° Quel que soit l'entier  $i(i \leq i \leq m-1)$ . Le groupe G possède au moins  $[(p^m-1)(p^m-p)\dots(p^m-p^{i-1})]/[(p^i-1)(p^i-p)\dots(p^i-p^{i-1})]$  sous-groupes distingués d'ordre  $N_{pm-1}$ . En particulier, G possède au moins  $(p^m-1)/(p-1)$  sous-groupes distingués d'ordre N/P.

8° On peut décomposer l'ensemble des éléments du groupe D en  $p^n$  classes  $M_{a_i} \ldots a_m [a_i \in \{0, 1, \ldots, p-1\} (i=1, \ldots, m),$  disjointes deux à deux et dont la réunion est le groupe G.

Soit S un élément quelconque de G. Comme  $S_1, \ldots, S_m$  est une base de G, S peut être obtenu par composition finie de  $S_1, \ldots, S_m$ . Soit  $S = f(S_1, \ldots, S_m)$  et soit  $n_i$  le degré de f par rapport à  $S_i (i = 1, \ldots, m)$ . Nous dirons que S est de classe  $M_{a_1 \ldots a_m}$  si  $n_i \equiv a_i \pmod{p}$   $(i = 1, \ldots, m)$ .

Chaque classe M<sub>a,...a,r</sub> contient, avec un élément S de G, la classe entière des

éléments de G conjugués à S.

Avec la loi de composition  $M_{a_1...a_m}M_{b_1...b_m}=M_{c_1...c_m}$   $[c_i\equiv a_i+b_i \pmod{p},$   $i=1,\ldots,m]$ , les classes M forment un groupe abélien  $\Gamma$  d'ordre  $p^m$ , dont  $M_{a_1...a_m}$  est l'élément unitaire et dont tout élément non unitaire est d'ordre p.

Nous dirons que m classes M sont indépendantes si elles constituent m éléments indépendants du groupe  $\Gamma$ . La condition nécessaire et suffisante pour que les m classes  $M_{a_1,\ldots,a_m}$  ( $i=1,\ldots,m$ ) soient indépendantes c'est que le déterminant

$$\begin{bmatrix} a_1^1 & \dots & a_m^1 \\ \dots & \dots & \dots \\ a_1^m & \dots & a_m^m \end{bmatrix}$$

soit  $\not\equiv o(\bmod p)$ .

 $9^{\circ}$  Une condition nécessaire pour que m éléments de G puissent constituer une base de G c'est qu'ils fassent partie de m classes M indépendantes. Aussi aucune base de G ne saurait contenir plus d'un élément d'une classe non unitaire quelconque  $M_{a_1...a_m}$  et aucune base de G ne contient d'éléments de la classe  $M_{0_0...0}$ .

10° Quel que soit le sous-groupe  $\mathfrak S$  du groupe  $\Gamma$ , la réunion des éléments de G qui appartiennent aux différentes classes du groupe  $\mathfrak S$  est un sous-groupe

distingué de G.

11° Les ensembles M sont indépendants de la base  $S_4, \ldots, S_m$  à partir de laquelle ils ont été définis.

12° Quel que soit le sous-groupe g de G, il existe un entier  $i(o \leq i \leq m)$  tel que l'ordre n de g est un multiple de  $p^i$  et que g contient des éléments de  $p^i$  classes  $M_{a_1...a_m}$  et de  $p^i$  seulement, le nombre d'éléments de g contenu dans chacune de ces classes  $M_{a_1...a_m}$  étant le même. Si i = 0, g est un sous-groupe de  $M_{00...0}$ .

13° Il existe un sous-groupe  $G_1$  de G, d'ordre  $N_4$  multiple de  $p^m$ , qui contient  $N_4/p^m$  éléments de chaque classe  $M_{a_1...a_m}$  de G, qui est à base d'ordre m et dont le nombre total de bases est  $(N_4/p^m)^m[(p^m-1)(p^m-p)...(p^m-p^{m-4})]/m!$ , tout système de m éléments de  $G_4$  appartenant à m classes M indépendantes d'éléments de G constituant une base de  $G_4$  et toute base de  $G_4$  étant constituée par un tel système.

14° Tout groupe abélien jouit de la propriété  $p \pmod{p}$  par rapport à chacune de ses bases minima.

15° Il existe, pour tout nombre premier  $p \geq 2$  et pour tout entier  $m \geq 2$ , un groupe non abélien à base d'ordre m qui jouit de la propriété  $p \pmod{p}$ 

par rapport à chacune de ses bases. Tel est, par exemple, le groupe imprimitif engendré par les m substitutions

$$S_1 = (1, 2, ..., p^m),$$
  $S_2 = [1, 1+p, ..., 1+(p^{m-1}-1)p], ...,$   
 $S_{m-1}[1, 1+p^{m-1}, ..., 1:(p-1)p^{m-1}],$ 

groupe qui est d'ordre  $(p^m-1)/p(p-1)$  et qui est caractérisé par les relations

$$(S_{h}^{i}S_{i}^{-l}S_{h}^{-l})(S_{h}^{k}S_{i}S_{h}^{-k})(S_{h}^{i}S_{i}S_{h}^{-l})^{-1}(S_{h}^{k}S_{i}S_{h}^{-k})^{-1}=1$$

$$(h = 1, ..., m-1; j, l = h+1, h-2, ..., m; i, k = 0, 1, ..., p-1, i \geq k);$$

$$S_{m}^{p} = 1 \quad \text{et} \quad S_{h}^{p}(S_{h+1}S_{h}S_{h+1}S_{h}^{-1}S_{h}^{2}S_{h+1}S_{h}^{-2}, ..., S_{h}^{p-1}S_{h+1}S_{h}^{-p+1})^{-1} = 1$$

$$(h = 1, 2, ..., m-1).$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur quelques propriétés des équations de convolution. Note de M. Bernard Malgrange, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. Soit  $\mathcal{H}$  l'espace topologique des fonctions analytiques entières à n variables,  $z_1, \ldots, z_n$ ; soit  $\mathcal{H}'$  son dual. Si  $\mu \in \mathcal{H}'$ , on pose

$$\mathcal{F}(\mu) = \langle \mu, e^{-2\pi i (\lambda_1 z_1 + \ldots + \lambda_n z_n)} \rangle.$$

On sait que  $\mathcal{F}(\mu)$  est une fonction entière de type exponentiel en  $\lambda_1, \ldots, \lambda_n$  et que, réciproquement, toute fonction entière de type exponentiel peut être exprimée de cette manière.

La convolution  $(\mu, f) \to \mu \star f$  (resp.  $(\mu, \nu) \to \mu \star \nu$ ) définit une application bilinéaire séparément continue de  $\mathcal{BC}' \times \mathcal{BC}$  dans  $\mathcal{BC}$  (resp. de  $\mathcal{BC}' \times \mathcal{BC}'$  dans  $\mathcal{BC}'$ ). On a les formules suivantes :  $\mathcal{F}(\mu \star \nu) = \mathcal{F}(\mu) \mathcal{F}(\nu)$  et  $\langle \check{\mu} \star \nu, f \rangle = \langle \nu, \mu \star f \rangle$  ( $\check{\mu}$  désigne la symétrique de  $\mu$  par rapport à l'origine).

Remarque. — L'opérateur sur  $\mathcal{H}: f \to \mu \star f$  peut être considéré comme un opérateur différentiel d'ordre infini (cf. (1), § 23).

Proposition 1. Si  $\mu$  et  $\nu$  appartiennent à  $\mathcal{H}'$ , la condition nécessaire et suffisante pour que  $\nu = \mu \star \sigma$  avec  $\sigma \in \mathcal{H}'$  est que  $\mathcal{F}(\nu)/\mathcal{F}(\mu)$  soit une fonction entière.

La nécessité est évidente. La suffisance équivaut à la proposition suivante : si le quotient f/g de deux fonctions entières de type exponentiel f et g est une fonction entière, c'est une fonction de type exponentiel.

Ce dernier résultat a été démontré par E. Lindelöf (²) lorsque f et g dépendent d'une variable; en précisant le calcul de Lindelöf, on obtient ceci : si f(O) = I, g(O) = I,  $|f(\lambda)| \leq Ae^{B|\lambda|}$ ,  $|g(\lambda)| \leq A'e^{B'|\lambda|}$ , il existe A'' et B'' ne dépend que de A, A' B, B' et tels que  $|f(\lambda)|g(\lambda)| \leq A''e^{B''|\lambda|}$ , d'où l'on tire immédiatement la généralisation de ce résultat pour f et g dépendant de g variables.

<sup>(1)</sup> L. Schwartz, Annals of Mathematics, 48, (4), 1942, p. 857-929.

<sup>(2)</sup> Ann. Ec. Norm. Sup., 1905.

Théorème 1. — Soit  $\mu \in \mathcal{H}'$ ; tout f appartenant à  $\mathcal{H}$  qui vérifie l'équation  $\mu \star f = 0$  est limite dans  $\mathcal{H}$  de combinaisons linéaires d'exponentielles-

polynomes qui vérifient cette équation.

Soit V le sous-espace de  $\mathcal{H}$  formé par les f qui vérifient  $\mu \star f = 0$ . V est l'orthogonal de  $\check{\mu} \star \mathcal{H}'$ . Or, la proposition 1 entraîne ceci : pour que  $\nu$  soit dans  $\check{\mu} \star \mathcal{H}'$ , il faut et il suffit que  $\nu$  soit orthogonale aux exponentielles-polynomes Q qui vérifient  $\mu \star Q = 0$ ; d'où le théorème.

Remarque. — Pour n=1, ce résultat est un cas particulier d'un résultat obtenu par M. G. Valiron ( $^{\circ}$ ).

La démonstration précédente montre en outre que  $\check{\mu} \star \mathcal{IC}'$  est faiblement fermé dans  $\mathcal{B}'$ . De plus l'application  $\nu \to \check{\mu} \star \nu$  est biunivoque; c'est la transposée de l'application  $f \to \mu \star f$ . Comme  $\mathcal{B}$  est un espace  $(\mathcal{F})$ , on peut appliquer  $({}^4)$ , théorème 7 et l'on obtient :

Théorème 2. — L'application  $f \rightarrow \mu \star f$  est un homomorphisme topologique de  $\mathcal{H}$  sur  $\mathcal{H}$ .

2. Soit  $\mathcal{E}(\mathbb{R}^n)$  [resp.  $\mathcal{O}(\mathbb{R}^n)$ ] l'espace des fonctions indéfiniment dérivables (resp. indéfiniment dérivables à support compact), et soit  $\mathcal{E}'(\mathbb{R}^n)$  son dual [resp.  $\mathcal{O}'(\mathbb{R}^n)$ ]. Ces espaces sont munis des topologies définies par M. L. Schwartz ( $^5$ ).

Soit  $\alpha_n$  l'espace des fonctions entières de type exponentiel en  $(\lambda_1, \ldots, \lambda_n)$ , à croissante lente pour  $\lambda_1, \ldots, \lambda_n$  réels ; c'est le transformé de Fourier de  $\mathcal{E}'(\mathbb{R}^n)$  [théorème de Paley-Wiener, cf. ( $^5$ ), II, p. 128].

Proposition 2. — Soit  $\varphi$  appartenant à  $\mathfrak{O}(\mathbb{R}^n)$ , et soit  $P(\lambda_1, \ldots, \lambda_n)$  sa transformée de Fourier. Si  $Q(\lambda_1, \ldots, \lambda_m)$  appartient à  $\mathfrak{O}_m(m \geq n)$  et si Q/P est une fonction entière, la fonction entière

$$P^2(o, \lambda_2, \ldots, \lambda_n) \frac{\partial P(\lambda_1, \ldots, \lambda_n)}{\partial \lambda_1} \frac{Q(\lambda_1, \ldots, \lambda_m)}{P(\lambda_1, \ldots, \lambda_n)}$$

appartient à  $\mathfrak{A}_m$ .

On en déduit la :

Proposition 3. — Si  $\mu$  et  $\nu$  appartiennent à  $\mathcal{E}'(R^n)$ , et si  $\mathcal{F}(\nu)/\mathcal{F}(\mu)$  est une fonction entière,  $\nu$  est adhérent à  $\mu \star \mathcal{E}'(R^n)$ .

Pour n=1, ces propositions sont démontrées (sous une forme un peu différente) dans le Mémoire de M. Schwartz sur les fonctions moyennes-périodiques [(¹), § 15]. Elles se démontrent d'une manière analogue dans le cas général. La proposition 3 entraı̂ne le résultat suivant (cas particulier, si n=1, de ceux de M. Schwartz):

Théorème 3. — Soit  $\mu$  un élément de  $\mathcal{E}'(\mathbb{R}^n)$ . Tout f de  $\mathcal{E}(\mathbb{R}^n)$  (resp. de  $\mathcal{O}'(\mathbb{R}^n)$ )

<sup>(3)</sup> Ann. Ec. Norm. Sup., 1929, p. 25-53.

<sup>(\*)</sup> J. Dieudonné et L. Schwartz, Ann. de l'Institut Fourier, 1949, p. 61-101.
(\*) Théorie des distributions, Hermann, 1950-51.

qui vérifie  $\mu \star f = 0$  est limite dans  $\mathcal{E}(\mathbb{R}^n)$  (resp. dans  $\mathcal{O}'(\mathbb{R}^n)$ ) de combinaisons linéaires d'exponentionelles-polynomes qui vérifient cette équation.

Remarque. — Pour un opérateur différentiel à coefficients constants D, le théorème 3 signifie ceci : les solutions (dans & ou  $\mathcal{O}'$ ) de l'équation homogène Df = 0 sont engendrées dans cet espace par les exponentielles-polynomes qui sont solutions de cette équation.

Compte tenu de ce que  $D\mathcal{E}'$  est fermé (6), la proposition 3 entraı̂ne : pour que  $\dot{\nu}(\nu \in \mathcal{E}')$  soit de la forme  $D\mu(\mu \in \mathcal{E}')$ , il faut et il suffit que  $\nu$  soit orthogonal à toutes les exponentielles-polynomes solutions de l'équation homogène D f = 0.

C'est une généralisation de résultats connus pour le laplacien [cf. (5), II, p. 73].

ANALYSE FONCTIONNELLE. — Sur certaines singularités des transformations linéaires bornées. Note (\*) de M. Maurice Audin, présentée par M. Gaston Julia.

Définition d'un point de Riesz d'une transformation linéaire et bornée. Les points de Riesz singuliers sont des points isolés du spectre. Théorème de décomposition relatif à un tel point. La méthode de résolution de Schmidt est valable dans tout le disque de Fredholm.

1. Soit & un espace de Banach complexe, A une transformation linéaire et bornée de & dans &. Nous disons que A est décomposée vectoriellement en les  $A'_i$ , transformations de sous-espaces fermés  $\mathcal{E}_i$  de & dans eux-mêmes, si & est somme vectorielle des  $\mathcal{E}_i$ , tout vecteur  $\varphi$  de & s'écrivant de façon unique sous la forme  $\varphi = \sum \varphi_i$ ,  $\varphi_i \in \mathcal{E}_i$ , et si  $A\varphi = \sum A'_i \varphi_i$  pour chaque  $\varphi \in \mathcal{E}$ . Nous écrivons alors  $A = A'_1 \oplus A'_2 \oplus \ldots \oplus A'_k$  ou  $A = \sum_i A_i$ , en notant  $A_i$  la transformation de & dans & qui annule tous les vecteurs des  $\mathcal{E}_j$  où  $j \neq i$ , et a mêmes valeurs que  $A'_i$  dans  $\mathcal{E}_i$ .

Le nombre complexe  $\lambda$  est dit point régulier ou singulier de A selon que  $(I - \lambda A)^{-1}$  existe ou non, I étant la transformation identique. A\* désigne l'adjointe de A. Nous noterons  $\mathfrak{M}_n(\Lambda; \lambda)$  le sous-espace des vecteurs de  $\mathcal{E}$  qui sont annulés par  $(I - \lambda A)^n$  et  $\mathfrak{N}(\Lambda; \lambda)$  la réunion de tous les  $\mathfrak{M}_n(\Lambda; \lambda)$ , n entier positif.

 $\lambda$  sera dit point de Fredholm de A si  $\mathfrak{M}_{4}(\Lambda; \lambda)$  et  $\mathfrak{M}_{4}(\Lambda^{*}; \lambda^{*})$  sont tous deux de même dimension finie, éventuellement nulle. L'ensemble des points

<sup>(6)</sup> B. Malgrange, Comptes rendus, 238, 1954, p. 196.

<sup>(\*)</sup> Séance du 24 mai 1954.

de Fredholm de A sera noté  $\Phi_A$ ; il est ouvert, suivant Nikol'skiĭ (¹), et contient tous les points réguliers. Le rayon de Fredholm  $R_A$  est celui du plus grand disque ouvert de centre o contenu dans  $\Phi_A$ .

Nous dirons que  $\lambda$  est un point de Riesz ou point (R) de A si  $\mathfrak{N}(A; \lambda)$  est de dimension finic, éventuellement nulle, ce qui revient à dire que les  $\mathfrak{M}_n(A; \lambda)$  sont de dimensions finies et identiques dès un certain rang.

Kraškovskii et Gol'dman ont montré (2) que les composantes de  $\Phi_{A}$  se partagent en deux classes : dans les composantes de la première, tous les points sont des points (R), les points singuliers sont isolés; dans la seconde, tous les points sont singuliers et  $\mathfrak{I}(A; \lambda)$  y est de dimension infinie.

- 2. Utilisant les résultats de S. Banach (³) sur l'existence des fonctionnelles linéaires et bornées, ainsi que des méthodes de E. Schmidt (⁴) et Radon (⁵), nous avons obtenu les résultats suivants, généralisant ceux qu'a démontrés F. Riesz pour les transformations complètement continues (⁶):
  - 1° Tout point de Riesz singulier est isolé.
- $2^{\circ}$  Si  $\lambda_0$  est un point (R) singulier de A, il existe une décomposition vectorielle et une seule :

$$A = A'_0 \oplus L'_0$$
 ou  $A = A_0 + L_0$ ,

dans laquelle  $L_0$  est de rang fini avec le seul point singulier  $\lambda_0$ , alors que  $A_0$  a exactement les points singuliers de A sauf  $\lambda_0$ .

- 3. Nous démontrons alors que tout point de Riesz est un point de Fredholm. L'ensemble des points (R) d'une transformation donnée A est donc, suivant le résultat cité plus haut, la réunion des composantes connexes de première classe de  $\Phi_A$ .
- 4. Dans une Note précédente ( $^{7}$ ), nous avons introduit le rayon de Schmidt  $\rho_{A} \leq R_{A}$ , rayon du plus grand disque de centre O où puisse s'appliquer la seconde méthode de E. Schmidt ( $^{4}$ ) à la résolution effective de l'équation  $(I \lambda A) \varphi = f$ . Nous indiquions que  $\rho_{A} = \infty$  lorsque A est complètement continue.

Nous démontrons que  $\rho_A \geq R_A$ , donc que  $\rho_A = R_A$ : la question que nous avions posée est donc résolue par l'affirmative.

(1) Izvestiya Akad. Nauk SSSR, (N. S.), Ser. Mat., 7, 1943, p. 147-166.

(4) Math. Ann., Bd 64, 1907, p. 161-174.

<sup>(2)</sup> Doklady Akad. Nauk SSSR, (N. S.), 86, 1952, p. 15-17. Analysé aux Mathematical Reviews, 14, 1953, p. 478.

<sup>(3)</sup> Théorie des opérations linéaires, Warszawa, 1932, p. 54-59.

<sup>(5)</sup> Sitzungsberichte Akad. Wiss. Wien, 128, 1919, p. 1083-1121. Exposé par F. Riesz et B. Sz. Nagy, Leçons d'Analyse fonctionnelle, Budapest, 1952.

<sup>(6)</sup> Acta Mathematica, 41, 1916, p. 71-98.

<sup>(7)</sup> Compte rendus, 237, 1953, p. 511.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — Transformation de fonctions caractéristiques par intégration. Note (\*) de M. Maurice Girault, présentée par M. Émile Borel.

Théorème. —  $Si \varphi(t)$  est une fonction caractéristique, la fonction  $\Phi(t)$  définie par

 $\Phi(t) = \frac{1}{t} \int_{-t}^{t} \varphi(s) \, ds$ 

est aussi une fonction caractéristique.

Démonstration. — Soit une fonction de répartition quelconque A(x). On forme à partir d'elle une répartition dans le plan (xy) telle que

$$d\mathbf{F}(x,y) = d\mathbf{A}(x) \frac{dy}{|x|} \quad \begin{cases} \text{pour } 0 < y < x & \text{si } x > 0, \\ \text{pour } x < y < 0 & \text{si } x < 0. \end{cases}$$

et nulle ailleurs.

La fonction caractéristique de cette répartition en x, y est

$$\begin{aligned} \varphi_{xy}(r,s) = & \iint e^{irx} e^{isy} d\mathbf{A}(x) \frac{dy}{|x|} & \text{ \'etendue au domaine } d\mathbf{F} > 0, \\ = & \int e^{irx} \frac{d\mathbf{A}(x)}{|x|} \int_{0,x} e^{isy} dy. \end{aligned}$$

On obtient pour x > 0 et pour x < 0 la même expression formelle

$$\varphi_{xy}(r,s) = \frac{1}{s} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{lrx} \frac{e^{lsx} - 1}{ix} dA(x).$$

Si l'on désigne par  $\Phi(t)$ , la fonction caractéristique de y seul

$$\Phi(t) = \varphi_{xy}(0, t) = \frac{1}{t} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{itx} - 1}{ix} dA(x).$$

Or la variable x a pour fonction caractéristique

$$\varphi_{x}(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{is\,r} d\Lambda(x).$$

On déduit immédiatement une relation simple entre ces deux fonctions caractéristiques

$$\frac{1}{t} \int_0^t \varphi_x(s) \, ds = \frac{1}{t} \int_0^\infty \frac{e^{itx} - 1}{ix} \, d\Lambda(x) = \Phi(t).$$

C. Q. F. D.

En particulier, si la répartition initiale admet partout une densité f(x), la seconde aussi et sa densité est  $g(y) = \int_{y}^{\infty} [f(x)|x] dx$ .

<sup>(\*)</sup> Séance du 31 mai 1954.

Généralisation. — Le théorème et sa démonstration s'étendent sans difficultés au cas de plusieurs variables : on peut appliquer l'opération séparément (et successivement) à chacune des variables.

Ainsi soit  $\varphi(u, v, w)$  une fonction caractéristique quelconque à trois variables,  $(1/u) \int_0^u \varphi(u, v, w) du$  est aussi une fonction caractéristique, etc.

Relation entre les moments. — Si la répartition initiale (en x) a des moments jusqu'à l'ordre k; la seconde (en y) également et

$$m_k(y) = \frac{m_k(x)}{k+1}$$
.

RADIO-ASTRONOMIE. — Détermination à l'aide de radar des hauteurs et des radiants des météores d'essaim. Note de M. D. W. R. McKinley, présentée par M. Pierre Lejay.

Nous avons fait usage de la technique générale indiquée par M. Volmer dans une Note (4) sur la hauteur de disparition des traînées météoriques, pour déterminer les coordonnées du radiant des Geminides (2) et, tout dernièrement, pour trouver la position du radiant des de Aquarides (3). En ces deux occasions des méthodes diverses furent employées afin de purifier le choix statistique des météores désirés d'un essaim en rejetant les météores sporadiques et les météores des essaims contigus.

Si, comme M. Volmer l'a indiqué, les météores d'essaim pénètrent plus profondément dans l'atmosphère quand la distance zénithale du radiant est plus faible, il semblerait que nos résultats pourraient être corrigés quelque peu. Jusqu'à présent cet effet ne nous a pas troublé, premièrement parce que des hypothèses simples conduisaient, dans le cas des Geminides, à une détermination différant de moins de  $2^{\circ}$  de la mesure photographique, et parce que deuxièmement, dans le cas des  $\delta$  Aquarides, l'élévation du radiant reste inférieure à  $30^{\circ}$  à Ottawa, de sorte que la hauteur du radiant est sans influence sur l'altitude du météore en fonction du radiant. Il peut aussi y avoir une différence significative entre les méthodes pour déterminer la distance minimum  $d_m$ . M. Volmer dit qu'il a mesuré la distance des météores les plus rapprochés, alors que nous employons les distances des valeurs moyennes des courbes représentant les nombres à chaque heure en fonction de la distance. De toute façon, il me semble que la rectification devrait être de second ordre dans nos applications, tout particuliè-

(3) D. W. R. McKinley, Astrophys. J., 119, no 3, mai, 1954.

<sup>(1)</sup> P. Volmer, Comptes rendus, 237, 1953, p. 1065.

<sup>(2)</sup> D. W. R. McKinley et Peter M. Millman, Proc. Inst. Rad. Eng., 37, 1949, p. 364.

rement puisque nous cherchons à découvrir l'altitude de fréquence maximum d'occurrence des météores plutôt que la hauteur minimum de la traînée météorique.

La distribution de l'altitude en fonction de la vitesse météorique est certainement un effet de premier ordre, comme l'a démontré Peter M. Millman (¹) en combinant les résultats de Jodrell Bank et d'Ottawa. On peut conclure de sa courbe une formule empirique : H = 0.30 V + 82, où H est l'altitude en kilomètres et V est la vitesse en kilomètre par seconde. L'étude a porté sur une gamme étendue d'élévations du radiant pour les essaims variés, et il n'a pas été décélé de dépendance marquée avec l'élévation du radiant.

Comme M. Volmer lui-même l'a supposé, une explication de ses résultats peut être que les distances minima sont trop grandes pour les grandes élévations et ce ne sont que les plus grands météores que l'on peut découvrir. On s'attendrait à ce que ces météores puissent pénétrer aux niveaux inférieurs dans l'ionosphère, sans se soucier des inclinations de leur course, et ils deviennent de plus en plus significatifs, statistiquement, quand le radiant s'élève et lorsque les météores inférieurs passent inaperçus.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Sur l'intégration des équations de Maxwell et de Lorentz par la méthode opérationnelle. Note (\*) de M. René Reulos, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur avait développé une méthode opérationnelle permettant d'intégrer les équations de l'électromagnétisme, et principalement adaptée à l'étude des champs associés aux corpuscules en mouvement. L'exposé qui suit représente une légère variante de sa méthode, qui avait donné lieu à des échanges de vue avec M. Louis de Broglie en 1940, mais que les circonstances avaient empêché de publier.

Je rappelle d'abord le principe de ma méthode (†), (2), (3). Je remplace dans les équations de l'électro-magnétisme, l'opérateur (1/c) ( $\partial/\partial t$ ) par l'opérateur symbolique  $\lambda$ , que je puis considérer soit comme l'opérateur original, soit comme un simple opérateur multiplicatif. Du second point de vue, j'obtiens de nouvelles équations qui définissent un ensemble de champs liés au corpuscule et qui l'accompagnent dans leur mouvement. Les nouvelles équations ne contenant plus le temps, ces champs sont indépendants de la loi du mouvement et leur propagation est instantanée, comme le ferait le champ électrique si la formule

<sup>(\*)</sup> Science, 1954 (sous presse).

<sup>(\*)</sup> Séance du 24 mai 1954.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 198, 1934, p. 1015 et 208, 1939, p. 423.

<sup>(2)</sup> Annales de Physique, 7, 1937, p. 700.

<sup>(3)</sup> Cahiers de Physique, sept. 41, Cahier nº 3, p. 1.

de Coulomb restait valable. Je les développe en série suivant les puissances croissantes de  $\lambda$ . Ils sont définis par la condition que les termes de puissance zéro s'identifient avec le potentiel et le champ statique. Je rétablis alors  $\lambda$  dans son rôle d'opérateur différentiel et j'obtiens le véritable champ sous réserve du caractère analytique de la loi du mouvement des corpuscules, et de la convergence des séries ainsi obtenues. Dans quelques cas celles-ci sont sommables. Je désigne par  $\overrightarrow{E}$  et  $\overrightarrow{H}$  les champs électriques et magnétiques, par  $\overrightarrow{A}$  et U le potentiel vecteur et le potentiel scalaire, par les mêmes lettres étoilées les solutions des équations intermédiaires, dans lesquelles  $\lambda$  est un opérateur multiplicatif. J'obtiens les formules

(1) 
$$\overset{\Rightarrow}{\mathrm{E}}^{\star} = \sum_{i} q \, \frac{n-1}{n!} \left( \lambda^{n} \overset{\Rightarrow}{r} r^{n-3} - \frac{n}{c} \lambda^{n-4} \, \frac{\overrightarrow{dr}}{dt} \, r^{n-3} \right),$$

(2) 
$$\overrightarrow{H}^* = -\sum_{c} \frac{q}{c} \frac{n-1}{n!} (-\lambda)^n r^{n-3} \left( \overrightarrow{r} \wedge \frac{\overrightarrow{dr}}{dt} \right)$$

qui conduisent aux expressions (26) et (27) (3).

Le terme de rang n de chaque série est le tourbillon du terme de rang n+1 de l'autre. Je calculais d'abord la série de tourbillons, en prenant pour premier terme le champ électrostatique, par une recherche de potentiels vecteurs. J'obtenais facilement le terme général, et je sommais la série, mais cette dernière opération n'était pas nécessaire. Le potentiel vecteur peut s'obtenir à partir du champ magnétique (c'est seulement un potentiel vecteur de plus à calculer), le potentiel scalaire s'en déduit, par analogie. Dans la conception classique les potentiels n'offrent par eux-mêmes aucun intérêt, et ne sont que des intermédiaires utiles pour le calcul des champs.

Le potentiel étant un quadrivecteur d'Univers, toutes ses composantes ont la même forme, et son calcul direct fournit une méthode plus rapide pour arriver au même résultat. De plus, le champ intermédiaire associé au potentiel scalaire doit avoir la symétrie sphérique, car le mouvement ne saurait altérer la symétrie d'un champ qui ne contient plus le temps.

L'équation d'alembertienne s'écrit alors

(3) 
$$\frac{d^2 \mathbf{U}^*}{dt^2} + \frac{2}{r} \frac{d\mathbf{U}^*}{dr} = \lambda^2 \mathbf{U}^*$$

elle admet pour solution générale la fonction exponentielle

$$U^* = \frac{1}{r} (qe^{-\lambda r} + q'e^{\lambda r}) = \frac{1}{r} (q\cosh \lambda r + \epsilon \sinh \lambda r)$$

laquelle dépend de deux fonctions arbitraires q et q' ou q et  $\epsilon$ , j'obtiens du même coup le potentiel vecteur

(5\*) 
$$\mathbf{A}^* = \frac{1}{r} \left( \mathbf{J} e^{-\lambda r} + \mathbf{J}' e^{\lambda r} \right) = \frac{1}{r} \left( \mathbf{J} \operatorname{ch} \lambda r + \mathbf{J} \operatorname{sh} \lambda r \right)$$

dont les composantes sont solutions d'équations du type (3) et de ce fait des solutions de l'équation d'alembertienne  $\Box \overrightarrow{A}^* = \lambda^2 \overrightarrow{A}^*$ .  $\overrightarrow{A}^*$  dépend de deux constantes vectorielles arbitraires  $\overrightarrow{J}$  et  $\overrightarrow{J}'$  ou  $\overrightarrow{J}$  et  $\overrightarrow{l}$ . Je prends  $\overrightarrow{J} = q \overrightarrow{v}/c = -\overrightarrow{l}$  sous réserve de justification. Les champs  $\overrightarrow{E}^*$  et  $\overrightarrow{H}^*$  s'obtiennent facilement au moyen des équations  $\overrightarrow{E}^* = - \overrightarrow{\text{grad}} U^* - \lambda \overrightarrow{A}^*$ ,  $\overrightarrow{H}^* = \operatorname{rot} \overrightarrow{A}^*$ , on retrouve (1) et (2) avec de calculs plus simples.

Les séries de champ ont été étudiées par l'auteur, elles apportent beaucoup de clarté à la théorie classique du rayonnement (3). Les séries de potentiel s'obtiennent en développant ( $4^*$ ) et ( $5^*$ ), elles ont pour expression, en prenant  $\varepsilon = -q$ , soit q' = 0,

$$\begin{split} & = \sum \left( -\frac{1}{c} \right)^{2n} \frac{d^{2n}}{dt^{2n}} \left[ q \frac{r^{2n-1}}{2n!} - \frac{\varepsilon}{c} \frac{d}{dt} \frac{r^{2n}}{(2n+1)!} \right], \\ & \hat{\Lambda} = \sum \left( -\frac{1}{c} \right)^{2n} \frac{d^{2n}}{dt^{2n}} \left[ q \stackrel{>}{v} \frac{r^{2n-1}}{2n!} - \frac{\varepsilon}{c} \frac{d}{dt} \stackrel{>}{v} \frac{r^{2n}}{(2n+1)!} \right] \end{split}$$

ils vérifient la condition de Lorentz par suite du choix de  $\overset{\rightarrow}{J} = \overset{\rightarrow}{v/c}$  qui se trouve ainsi justifié. Signalons le cas de l'oscilateur harmonique de pulsation  $\omega$ , d'amplitude 2a de moment électrique  $\overset{\rightarrow}{\mathfrak{M}} = \overset{\rightarrow}{qa}$ , qui donne

$$\mathbf{U} = \frac{q}{r} + \frac{\overrightarrow{\mathcal{M}} \cdot \overrightarrow{r}}{r^{\mathrm{d}}} \left[ \cos \omega \left( t - \frac{r}{c} \right) - \frac{\omega r}{c} \sin \omega \left( t - \frac{r}{c} \right) \right], \qquad \widehat{\Lambda} = \frac{\overrightarrow{\mathcal{M}} \cdot \omega}{cr} \sin \omega \left( t - \frac{r}{c} \right)$$

ces formules sont obtenues en prenant  $\varepsilon = -q$ , soit q' = 0. Si l'on prend  $\varepsilon = q$ , ce qui revient à changer  $-\lambda$  en  $+\lambda$  on obtient des ondes convergentes, parce que cela revient encore à changer c en -c. La détermination négative correspond à la solution classique des potentiels retardés (4), l'autre correspond donc à la solution des potentiels avancés.  $\varepsilon = 0$  donne la solution de ma thèse (2).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Sur la résolution des équations de la théorie des champs. II. Note de M. Guy Rideau, présentée par M. Louis de Broglie.

A partir des résultats donnés dans une Note précédente, et sous réserve de la convergence d'une certaine série, on montre comment introduire des « potentiels » comme limite d'une suite.

En partant des résultats d'une Note précédente (désignée par I) (1), nous trouvons pour le représentatif à n paires (particules) de la fonction d'onde  $\psi(\sigma)$ 

<sup>(\*)</sup> Durand, Cahiers de Physique, 31-32, I, 48, p. 75.

<sup>(1)</sup> Cf. G. Rideau, Comptes rendus, 238, 1954, p. 2057.

d'un système quantique l'expression

$$(\text{II.1}) \quad \text{U}(n \sigma) = \sum_{\mathbf{M} \leq n} \sum_{p=\mathbf{N}=n}^{\mathbf{Z}} \int d\omega_{1} ... d\omega_{2p-\mathbf{M}+n} \left[ \prod_{j=1}^{p-4} \langle n - j \rangle - i \operatorname{G} \cdot (\sigma_{j}, \sigma_{j+1}) | n - j - 1 \rangle \right] \\ \times \left[ \prod_{n+p-\mathbf{M}=1}^{n+p-\mathbf{M}=1} \langle n + p - j | -i \operatorname{G} \cdot (\sigma_{p+j}, \sigma_{p+j+1}) | n + p - j - 1 \rangle \right] \\ \times \langle \mathbf{M} | g(\sigma_{2p-\mathbf{M}+n}) | \mathbf{M} \rangle \operatorname{U}(\mathbf{M}/-\infty) + \sum_{\mathbf{M} \leq n} \sum_{p=0}^{\mathbf{Z}} \int d\omega_{1} ... d\omega_{2p-\mathbf{M}+n} \\ \times \left[ \prod_{n=0}^{p-1} \langle n - j \rangle - i \operatorname{G} \cdot (\sigma_{j}, \sigma_{j+1}) | n - j - 1 \rangle \right] \\ \times \left[ \prod_{n=0}^{n+p-\mathbf{M}=1} \langle n + p - j | -i \operatorname{G} \cdot (\sigma_{p+j}, \sigma_{p+j+1}) | n + p - j - 1 \rangle \right] \\ \times \langle \mathbf{M} | g(\sigma_{2p-\mathbf{M}+n}) | \mathbf{M} \rangle \operatorname{U}(\mathbf{M}/-\infty).$$

l'opérateur intégral  $G^+(\sigma, \sigma')$  étant  $\int d\omega_1 G(\sigma, \sigma_1) \eta(\sigma_1, \sigma') H^+(x')$ ;  $g(\sigma)$  l'opérateur  $\int d\omega' G(\sigma_1, \sigma')$ .

II. Supposons que tous les  $U(n/-\infty)$  soient nuls sauf celui relatif à N paires et étudions le problème de diffusion correspondant.

En partant de (I.2) relative à n = N, nous tenterons d'exprimer  $U(N+1/\sigma)$ ,  $U(N-1/\sigma)$  en fonction de  $U(N/\sigma)$ . En utilisant (II.1), il vient de suite

(II.2) 
$$U(N-1/\sigma) = \int \langle N-1| - i G^{-}(\sigma, \sigma') | N \rangle U(N/\sigma') d\omega'$$

mais, pour  $U(N+1/\sigma)$ , nous sommes amenés au problème de l'expression de  $U(N+p/\sigma)$  en fonction de  $U(N+p-1/\sigma)$ . En utilisant les équations intégrales déduites de (1.4) vérifiées par  $G^+$  et  $G^-$ , l'on a

$$(\text{H.3}) \sum_{0}^{\text{M}} \int d\omega_{1} d\omega_{2} \langle N + p \mid (-i\text{G}^{+}(\sigma_{1}, \sigma_{1}))^{m} (-i\text{G}^{+}(\sigma_{2}, \sigma_{2}))^{m+p} g(\sigma_{2}) \mid N \rangle$$

$$= -i \int d\omega_{1} d\omega_{2} d\omega_{3} \eta(\sigma, \sigma_{1}) \langle N + p \mid \text{H}^{0}(x_{1}) \mid N + p \rangle$$

$$\times \sum_{0}^{\text{M}} \langle N + p \mid (-i\text{G}^{-}(\sigma_{1}, \sigma_{2}))^{m} (-i\text{G}^{+}(\sigma_{2}, \sigma_{3}))^{m+p} g(\sigma_{3}) \mid N \rangle$$

$$-i \int d\omega_{1} d\omega_{2} d\omega_{3} \eta(\sigma, \sigma_{1}) \langle N + p \mid \text{H}^{-}(x_{1}) \mid N + p + 1 \rangle$$

$$\times \sum_{0}^{\text{M}-1} \langle N + p + 1 \mid (-i\text{G}^{-}(\sigma_{1}, \sigma_{2}))^{m} (-i\text{G}^{+}(\sigma_{2}, \sigma_{3}))^{m+p+1} g(\sigma_{3}) \mid N \rangle$$

$$-i \int d\omega_{1} d\omega_{2} d\omega_{3} \eta(\sigma, \sigma_{1}) \langle N + p \mid \text{H}^{+}(x_{1}) \mid N + p - 1 \rangle$$

$$\times \sum_{0}^{\text{M}+1} \langle N + p - 1 \mid (-i\text{G}^{-}(\sigma_{1}, \sigma_{2}))^{m} (-i\text{G}^{+}(\sigma_{2}, \sigma_{3}))^{m+p+1} g(\sigma_{3}) \mid N \rangle$$

où, pour la commodité, nous avons noté  $(-iG^-(\sigma, \sigma'))^k$  le  $k^{\text{tème}}$  itéré du noyau  $-iG^-(\sigma, \sigma')$ . Même convention à partir de  $-iG^+(\sigma, \sigma')$ . En posant : Si nous posons d'une façon générale

$$(\text{II.4}) \qquad \sum_{1}^{M} \int d\omega_{1} d\omega_{2} \langle \mathbf{N} + p \mid (-i\mathbf{G}^{\perp}(\boldsymbol{\sigma}_{1}, \boldsymbol{\sigma}_{1}))^{m} (-i\mathbf{G}^{\perp}(\boldsymbol{\sigma}_{1}, \boldsymbol{\sigma}_{2}))^{m+p} g(\boldsymbol{\sigma}_{2}) \mid \mathbf{N} \rangle$$

$$= \int d\omega_{1} d\omega_{2} d\omega_{3} \langle \mathbf{N} + p \mid \mathbf{K}_{\mathbf{M}}(\boldsymbol{\sigma}_{1}, \boldsymbol{\sigma}_{1}) \mid \mathbf{N} + p - \mathbf{I} \rangle$$

$$= \sum_{1}^{M-1} \langle \mathbf{N} \mid p - \mathbf{I} \rangle \langle -i\mathbf{G}^{\perp}(\boldsymbol{\sigma}_{1}, \boldsymbol{\sigma}_{2}) \rangle^{m} (-i\mathbf{G}^{\perp}(\boldsymbol{\sigma}_{2}, \boldsymbol{\sigma}_{3})^{m+p-1} g(\boldsymbol{\sigma}_{3}) \mid \mathbf{N} \rangle$$

il vient, à partir de (II.3), la relation de récurrence :

$$(\text{II.5}) \qquad \forall + p_{+} \mathbf{K}_{\mathbf{M}}(\sigma, \sigma')_{+} \mathbf{N} + p - \mathbf{1}^{\times} \\ + i \int d\omega_{1} \langle \mathbf{N} + p_{+} \mathbf{H}^{0}(x_{1}) | \mathbf{N} + p \rangle \eta(\sigma, \sigma_{1}) \langle \mathbf{N} + p | \mathbf{K}_{\mathbf{M}}(\sigma_{1}, \sigma') | \mathbf{N} + p - \mathbf{1} \rangle \\ = -i \eta_{i}(\sigma, \sigma') \langle \mathbf{N} + p | \mathbf{H}^{-}(x') | \mathbf{N} + p - \mathbf{1} \rangle \\ - i \int d\omega_{1} d\omega_{2} \langle \mathbf{N} + p | \mathbf{H}^{-}(x_{1}) | \mathbf{N} + p + \mathbf{1} \rangle \eta(\sigma, \sigma_{1}) \langle \mathbf{N} + p + \mathbf{1} | \mathbf{K}_{\mathbf{M} - \mathbf{1}}(\sigma_{1}, \sigma_{2}) | \mathbf{N} + p \rangle \\ \times \langle \mathbf{N} + p | \mathbf{K}_{\mathbf{M}}(\sigma_{2}, \sigma') | \mathbf{N} + p - \mathbf{1} \rangle$$

En faisant tendre M vers l'infini (²), les sommes des premier et second membre de (II.4) tendent respectivement vers  $U(N+p/\sigma)$  et vers  $U(N+p-1/\sigma)$  de sorte que le noyau intégral liant ces deux représentatifs est  $\langle N+p|K_*(\sigma,\sigma')|N+p-1\rangle$ , limite de la suite des noyaux

$$\begin{array}{c} \left( N - p \mid \mathbf{K}_{0}(\sigma, \sigma') \mid \mathbf{N} + p - \mathbf{1} \right), & \left\langle \mathbf{N} + p \mid \mathbf{K}_{1}(\sigma, \sigma') \mid \mathbf{N} + p - \mathbf{1} \right\rangle, \\ & \left\langle \mathbf{N} - p \mid \mathbf{K}_{2}(\sigma, \sigma') \mid \mathbf{N} + p - \mathbf{1} \right\rangle, & \dots \end{array}$$

En portant ces divers résultats dans (I.2), on définit un opérateur diagonal dont les éléments de matrice seront :

$$\begin{split} \langle \mathbf{N} \,|\, \mathbf{V}(\sigma,\,\sigma') \,|\, \mathbf{N} \rangle &= \eta(\sigma,\,\sigma') \, \langle \mathbf{N} \,|\, \mathbf{H}^{_0}(x') \,|\, \mathbf{N} \rangle \\ &+ \int \eta(\sigma,\,\sigma_{\mathrm{t}}) \, \langle \mathbf{N} \,|\, \mathbf{H}^{_+}(x_{\mathrm{t}}) \,|\, \mathbf{N} - \mathbf{1} \,\rangle \, \langle \mathbf{N} - \mathbf{1} \,|\, -i\, \mathbf{G}^{_-}(\sigma_{\mathrm{t}},\,\sigma') \,|\, \mathbf{N} \rangle \\ &+ \int \eta(\sigma,\,\sigma_{\mathrm{t}}) \, \langle \mathbf{N} \,|\, \mathbf{H}^{_-}(x_{\mathrm{t}}) \,|\, \mathbf{N} + \mathbf{1} \,\rangle \, \langle \mathbf{N} + \mathbf{1} \,|\, \mathbf{K}_{_{\boldsymbol{x}}}(\sigma_{\mathrm{t}},\,\sigma') \,|\, \mathbf{N} \rangle \end{split}$$

et pourront être considérés comme des potentiels de diffusion.

III. Des méthodes semblables peuvent être développées dans le cas des états liés. On part alors d'une équation d'onde mise sous la forme (3):

(II.7) 
$$\Psi(\sigma) = \frac{1}{2} (\Psi(+\infty) + \Psi(-\infty)) - i \int \varepsilon(\sigma, \sigma') H(x') \Psi(\sigma') d\omega'$$

<sup>(2)</sup> Cf. Arnous, Proc. Roy. Irish. Acad. (à paraître) à qui nous devons d'intéressantes discussions sur ce sujet; A. Klein, Phys. Rev., 94, 1954, p. 195.

<sup>(3)</sup> Cicci, Fubini, Nuovo Cimento, X, 1953, p. 1695.

 $\varepsilon(\sigma,\sigma')$  étant 1/2 quand  $\sigma$  est postérieure à  $\sigma'$ , à — 1/2 dans le cas contraire. Dans un état lié  $\Psi'(\pm\infty)$  s'annulent et notre équation de départ est une équation homogène. Les considérations de I et les résultats s'appliquent en remplaçant partout  $\eta(\sigma,\sigma')$  par  $\varepsilon(\sigma,\sigma')$  et en annulant tous les  $U(n/-\infty)$ . Les  $V(n/\sigma)$  s'expriment en fonction de  $V(o/\sigma)$ , déterminé comme solution d'une équation intégrale homogène. On peut alors à partir de formules analogues à (II.4), obtenir une équation intégrale pour  $U(o/\sigma)$  dont le noyau sera simplement  $\varepsilon(\sigma,\sigma')$  for  $H^n(x')$  or  $+\int d\omega_1 \varepsilon(\sigma,\sigma_1)$  or  $H^n(x')$  or  $+\int d\omega_2 \varepsilon(\sigma,\sigma_1)$  or  $H^n(x')$  or  $+\int d\omega_3 \varepsilon(\sigma,\sigma_3)$  or  $H^n(x')$  or  $+\int d\omega_4 \varepsilon(\sigma,\sigma_4)$  or +

ÉLECTRICITÉ. — Conductibilité électrique des alliages cuivre-étain solides et fondus. Note (\*) de M<sup>me</sup> Genevière Darmois, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans des Communications précédentes (¹), j'ai proposé d'admettre pour certains alliages la formation d'une combinaison définie dont la dissociation par élévation de température rend compte du faible coefficient de température de la résistivité. J'ai montré que cette idée s'applique convenablement pour les alliages Cu-Al et Cu-Zn. La discussion des mesures relatives aux bronzes permet d'apporter de nouveaux arguments favorables.

Pour les alliages solides, les mesures de Broniewski et Hackiewicz ( $^2$ ) ont porté sur des alliages très soigneusement recuits. La figure représente, en fonction de la composition, les résultats pour la conductibilité C à  $o^{\circ}$  C et le coefficient de température  $\alpha$  de la résistivité.

Si notre conception est correcte, les composés définis doivent correspondre aux minima de C et aux minima de  $\alpha$ . Le minimum  $m_4$  correspond à  $Cu_4Sn$ , le minimum  $m_2$  à  $Cu_3Sn_2$ . Nous donnons dans le tableau I les valeurs de C et  $\alpha$  pour les deux métaux purs et les combinaisons

	TA	BLEAU I.		
	Cu.	$Cu_4Sn.$	$\operatorname{Gu_3Sn_2}$ .	Sn.
C.10-4	60,58	2,15	6,62	8,74
α.10 <sup>-3</sup>	4,15	0,66	2,39	4,40

A propos des alliages Cu-Al et Cu-Zn, nous avons montré que notre conception expliquait, pour les alliages fondus, l'existence d'un domaine où

<sup>(1)</sup> Levy, Phys. Rev., 88, 1952, p. 72.

<sup>(\*)</sup> Séance du 24 mai 1954.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 236, 1953, p. 1643 et 2391.

<sup>(2)</sup> Rev. Métall., 25, 1928, p. 671; 26, 1929, p. 20.

le coefficient de température de la résistivité est négatif. Ce même domaine existe pour les bronzes, d'après les mesures de K. Wagenmann (3). Le

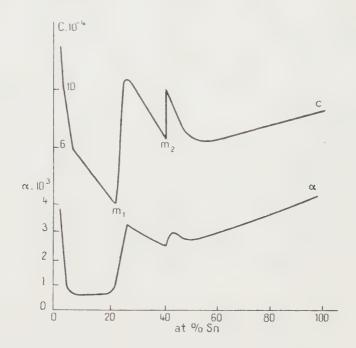


tableau II reproduit les mesures pour les alliages Cu-Sn fondus :  $t_{\rm F}$  est la température de fusion complète,  $\rho_{\rm F}$  la valeur de  $\rho$  à cette température. Nous nous sommes bornés aux alliages voisins des compositions ci-dessus.

		Tableau II.		
Atomes % Sn.	$t_{ m F}$ .	$\rho_{\mathrm{F}}.10^4.$	ρ <sub>900</sub> .104.	$\alpha = \frac{\rho_{900} - \rho_{\rm F}}{\rho_{\rm F}(900 - t_{\rm F})} .10^4.$
0	1084	0,2438	[0,1972]extrap.	+4,3
11,78	883	0,5850	0,5853	+0,3
25,01	721	0,7500	0,7305	— ı ,44
28,31	705	0,7602	0,7420	-1,24
44,48	619	0,6662	0,6945	+1,50
100	232	0,4783	0,6267	+4,45

Une courbe construite avec ces quelques points indique un minimum négatif de  $\alpha$  vers la composition  $\operatorname{SnCu_4}$ . Ce « bronze des miroirs » serait ainsi un composé stable au-dessus de son point de fusion. Cette stabilité ne semble pas persister à température élevée, comme le montrent les valeurs de  $\rho$  aux températures supérieures à 900°C.

<sup>(3)</sup> Dissertation Aachen, 1913.

### TABLEAU III.

$$ρ_t$$
 (25,01)... 0,7402 0,7305 0,7250 0,7222 0,7208 0,7215 0,7232 0,7260

On voit que ç diminue d'abord, puis augmente ensuite.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — Hystérésis diélectrique et élasticité retardée. Note de MM. Jean Granier et Paul Caillon, présentée par M. Jean Cabannes.

Certains hauts-polymères linéaires étant le siège d'importants phénomènes d'hystérésis diélectrique et d'élasticité retardée nous ont paru constituer des matériaux de choix pour étudier les rapports entre ces deux phénomènes.

Si, par exemple, un échantillon de chlorure de polyvinyle (pur ou plastifié) constitue le diélectrique d'un condensateur, la quantité d'électricité absorbée par ce condensateur lorsqu'on applique brusquement, entre ses armatures, une différence de potentiel que l'on maintient ensuite constante peut s'écrire

$$\mathrm{Q} = \mathrm{Q}_0 + \mathrm{Q}_1 + \mathrm{Q}_2,$$

où  $Q_0$  correspond à une charge instantanée (à l'échelle de temps de nos expériences),  $Q_4$  à une charge lente liée à la polarisation progressive du diélectrique,  $Q_2$  aux pertes par conductibilité;  $Q_4$  tend vers une limite pour un temps de charge infini. Inversement, la décharge de ce condensateur par mise en court-circuit de ses armatures permet de récupérer instantanément une quantité d'électricité égale à  $Q_0$  et, au bout d'un temps infini, une quantité d'électricité égale à  $Q_4$ .

D'un autre coté, si l'on soumet brusquement une éprouvette du même échantillon à une contrainte maintenue ensuite constante, on constate une déformation qui peut s'écrire

$$\mathrm{D} = \mathrm{D}_0 + \mathrm{D}_1 + \mathrm{D}_2,$$

où  $D_0$  correspond à une déformation élastique instantanée (à l'échelle de temps de nos expériences),  $D_4$  à une déformation lente tendant vers une limite,  $D_2$  à une déformation de caractère visqueux. A la suppression de la contrainte la déformation  $D_0$  disparaît instantanément,  $D_4$  disparaît progressivement mais  $D_2$  subsiste.

Nous avons étudié expérimentalement les fonctions  $Q_4(t)$  et  $D_4(t)$  pour des temps t variant de 5 à 2000 s, pour plusieurs séries d'échantillons et pour des températures qui font passer le corps par tous les états de la viscoélasticité. Pour éliminer les constantes liées aux caractéristiques géométriques et à la valeur de la contrainte exercée, il est commode de représenter  $\log dQ_4/dt$  ou

 $\log d\mathrm{D}_1/dt$ , c'est-à-dire le logarithme du courant de charge i (ou de décharge) et le logarithme de la vitesse v de déformation en fonction du logarithme du temps.

L'essai mécanique consistait en une mesure d'allongement. Celui-ci ne dépassait pas 2 % et, sous la faible traction exercée, nous avons pu vérifier que le principe de superposition de Boltzmann s'appliquait. Dans l'intervalle de temps servant aux mesures, la déformation D<sub>2</sub> ne donnait lieu qu'à de très faibles corrections.

L'essai électrique consistait en une mesure du courant de décharge par un montage électrométrique (¹) éliminant les difficultés provenant de la conductibilité des échantillons de chlorure de polyvinyle à température élevée.

Les mesures électriques nous ont donné, pour des températures convenables, des courbes dont la concavité est tournée vers les y négatifs et dont la pente, toujours négative, est d'autant plus accusée que  $\log t$  est plus grand. Par contre, les mesures mécaniques nous ont toujours fourni des droites dont la pente varie, suivant la température, entre — 0.95 et — 0.75.

En ce qui concerne l'hystérésis diélectrique, la théorie de Wagner est suffisante pour rendre compte de la forme des courbes obtenues et amène à considérer que le temps t dont l'abscisse correspond au point de la courbe de pente — 1 est égal au temps de retard le plus probable  $\tau_e$ ; pour du chlorure de polyvinyle de poids moléculaire 40 000 plastifié à 10 % de dioctylphtalate cette valeur de  $\tau_e$  vaut 2 000 s à 60° C et 5 s à 90° C.

L'élasticité retardée du même échantillon obéit au contraire en première approximation à la loi de Nutting (2) dont l'équivalent pour l'hystérésis diélectrique (loi de Schweidler-Curie) n'est pas acceptable et il n'existe pas de temps de retard  $\tau_m$  privilégié.

Cette comparaison expérimentale directe montre, dans les intervalles de temps étudiés, l'origine différente et l'indépendance de l'hystérésis diélectrique et de l'élasticité retardée. L'hystérésis diélectrique s'explique par une polarisation ionique dont le temps de retard le plus probable peut être défini pour chaque température. L'élasticité retardée reflète au contraire la grande diversité des vitesses d'orientation et de déroulement des chaînes ou segments de chaînes des macromolécules constituant ces hauts polymères linéaires.

Nous nous proposons d'étendre nos expériences à des courants et à des déformations alternatives de faible fréquence.

<sup>(1)</sup> J. Granier, Publ. scient. et techn. Minist. Air, no 80, 1935.

<sup>(2)</sup> G. W. Scott Blair, A Survey of general and applied Rheology, Pitman and Sons, 1949.

CHIMIE PHYSIQUE. — Étude cinétique de l'action de l'ammoniaque sur l'acétate d'éthyle. Influence de différents solvants. Note de M. Robert Sauterey, présentée par M. Paul Pascal.

La réaction de l'ammoniaque sur l'acétate d'éthyle est étudiée dans des mélanges eau-alcool, eau-glycol, eau-glycérine, en présence de tampons. La réaction est toujours du deuxième ordre, plus rapide dans les solutions eau-glycérine, plus lente dans les solutions eau-alcool. Dans ce dernier cas, la baisse du pH de la solution est insuffisante pour expliquer la lenteur de la réaction.

Poursuivant l'étude de la réaction de l'ammoniaque sur l'acétate d'éthyle (¹), (²), (³), nous avons étudié l'influence d'alcools ou de polyalcools dans le milieu réagissant. Dans notre première Note, nous avions constaté le fait que l'addition de glycérine accélérait la réaction, que l'addition d'alcool la ralentissait. L'étude est évidemment poursuivie dans les conditions définies précédemment, pH constant, qui rendent la réaction du deuxième ordre.

Les conditions expérimentales sont toujours les mêmes, température constante de 25°, les concentrations en ester et en ammoniaque étant égales toutes deux à 1/5° de molécule-gramme par litre, la solution étant tamponnée par l'addition d'une quantité de chlorure d'ammonium égale à celle de l'ammoniaque.

Cette étude a été faite en solution eau-glycérine pour des concentrations en glycérine de 0 à 25 % en volume; en solution eau-glycol éthylénique pour des concentrations en glycol de 0 à 50 %; en solution eau-alcool pour des concentrations de 0 à 50 %.

Dans toutes ces expériences, nous constatons que la réaction conserve son caractère de réaction du deuxième ordre, et dans le tableau, nous avons indiqué simplement les constantes bimoléculaires de vitesse.

Concentrations	K <sub>2</sub> .			
(%),	glycérine.	glycol.	alcool.	
0	72	$7^2$	72	
$2,5\ldots\ldots\ldots$	83	70	64	
5	–	73	58	
7,5	92	68	53	
10		70	46	
15		64	37	
25	105	58	22	
37,5		42	15,5	
50		33	10	

<sup>(1)</sup> R. Sauterey, Comptes rendus, 237, 1953, p. 990.

<sup>(2)</sup> R. Sauterey, Comptes rendus, 238, 1954, p. 1018.

<sup>(3)</sup> R. Sauterey, Comptes rendus, 238, 1954, p. 1504.

Nous constatons que dans les mélanges eau-glycérine, l'accélération de la réaction, en milieu tamponné, ne se produit que pour de faibles additions de glycérine et que par suite la vitesse reste parfaitement constante. La viscosité du milieu interdit pratiquement de poursuivre l'étude, par prélèvement à la pipette et dosage, pour des concentrations en glycérine supérieures à 25 %.

Dans les mélanges eau-glycol, nous trouvons bien un résultat intermédiaire entre celui dans les mélanges eau-glycérine et celui pour les mélanges eau-alcool. La constante de vitesse reste pratiquement constante, à la précision avec laquelle elle est définie, jusqu'à une concentration de 25 % en glycol éthylénique; pour des concentrations supérieures, l'abaissement de cette constante de vitesse commence à être plus sensible.

Enfin, dans les solutions eau-alcool, la baisse de la constante  $\mathbf{K}_2$  est régulière et assez importante.

Dans une Note précédente nous avions constaté que l'on pouvait relier les variations de la constante de vitesse au pH du milieu réactionnel, dans le cas de solutions aqueuses tamponnées à des pH différents.

Nous avons contrôlé si cette règle s'appliquait également dans le cas présent. Dans la littérature chimique on ne trouve les constantes de dissociation de solutions ammoniacales que dans le cas de solutions hydroalcooliques (\*).

En attendant la détermination des constantes d'ionisation de l'ammoniaque dans les solutions eau-glycérine et eau-glycol éthylénique qui fera l'objet d'une publication ultérieure, nous avons comparé les résultats dans le cas des solutions eau-alcool.

Nous avons calculé d'après la formule proposée dans la Note citée ci-dessus les constantes de vitesse pour différentes concentrations en alcool, d'après les constantes d'ionisation données par Michaëlis pour les solutions d'ammoniaque dans les mélanges hydroalcooliques. Nous constatons que les constantes calculées dans ces conditions sont toujours supérieures à celles trouvées expérimentalement. L'écart entre valeur calculée et valeur expérimentale augmente avec la concentration d'alcool. La baisse de pH du milieu réagissant est donc insuffisante pour expliquer le ralentissement de la réaction par addition d'alcool.

Nous poursuivons actuellement l'étude de la réaction sur d'autres solvants pour compléter les résultats expérimentaux devant permettre de proposer un mécanisme pour la réaction.

<sup>(\*)</sup> Michaëlis, Zeits. Phys. Chem., 116, 1925, p. 145.

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — Sur la détermination expérimentale des activités du cuivre et de l'or dans leurs alliages. Note (\*) de MM. Daniel Balesdent et Maurice Dode, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'étude de la dissociation des oxydes de cuivre en présence d'or, jointe à des mesures potentiométriques de l'activité du cuivre dans l'alliage (¹), conduit à adopter pour les chaleurs de formation des oxydes de cuivre des valeurs très différentes de celles qui sont généralement admises.

Or, si la détermination d'un potentiel d'électrode constitue une mesure très directe de l'activité, cette méthode se montre d'une application délicate en raison des nombreux phénomènes secondaires qui viennent altérer l'état de la surface de l'électrode au cours même des mesures. Comme l'a souligné Chiche (¹), le potentiel d'électrode ne se stabilise qu'assez lentement et il existe toujours une certaine incertitude lorsque l'on adopte la valeur stationnaire expérimentale comme valeur d'équilibre.

En ce qui concerne les alliages de cuivre et d'or, les mesures effectuées par différents auteurs (1), (2), (3) ne sont sensiblement concordantes que pour les alliages riches en cuivre. Dans ce domaine, les entropies de dissolution que l'on peut en déduire indiquent que la solution est à peu près régulière, cela tout au moins aux températures inférieures à 600° C. Au-dessus de 600°, au contraire, ainsi qu'à toute température pour les alliages de titre en cuivre inférieur à 0,5, les résultats sont passablement divergents; de plus ils correspondent toujours à une solution qui serait très loin d'être régulière.

La mesure des tensions de vapeur du cuivre ou de l'or au-dessus de la solution solide permet aussi de déterminer les activités de ces métaux dans l'alliage. De telles mesures ont été effectuées, en 1951, par effusion avec de l'or radioactif (4), mais les résultats sont malheureusement trop imprécis pour fournir autre chose que des ordres de grandeur.

Nous avons donc essayé d'atteindre l'activité du cuivre dans ses alliages par une autre méthode. Nous nous sommes adressés pour cela à l'étude de l'équilibre de réduction du sulfure cuivreux par l'hydrogène en présence d'or. La réaction

$$Cu_2S + H_2 = 2Cu + SH_2$$

dont la constante d'équilibre K a fait l'objet de mesures récentes précises (5),

<sup>(\*)</sup> Séance du 31 mai 1954.

<sup>(1)</sup> P. Chiche, Annales de Chimie, 7, 1952, p. 361-398.

<sup>(°)</sup> C. Wagner et G. Engelhardt, Z. Physik. Chem., A 159, 1932, p. 241-267.

<sup>(3)</sup> F. WEIBKE et U. QUADT, Z. Elektrochem., 45, 1939, p. 715-727.

<sup>(†)</sup> L. D. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, p. 757-760.

<sup>(3)</sup> A. A. Brooks, J. Amer. Chem. Soc, 75, 1953, p. 2464-2467.

devient alors bivariante et la constante K se trouve liée à l'activité a du cuivre dans l'alliage par la relation

$$K = \frac{p_{\rm H_2S}}{p_{\rm H_2}} a^2$$
.

La mesure du rapport  $\rho = p_{\text{H,S}}/p_{\text{H,}}$  fournit immédiatement la valeur de l'activité  $a = \sqrt{K/\rho}$ .

A cet effet, on introduit un mélange de poudres d'or et de cuivre, de titre global connu, dans un tube de quartz, en relation avec une pompe en verre, grâce à laquelle on fait circuler à travers la poudre un mélange d'H<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub> S, jusqu'à ce que sa composition demeure constante. En faisant varier la température, on obtient ainsi, avec un même mélange, toute une suite de mesures correspondant à un même titre d'alliage. Les résultats que l'on obtient ainsi sont bien reproductibles; lorsque, ayant changé la température, on revient aux températures précédentes, on retrouve bien la même composition de la phase gazeuse.

Des mesures ont ainsi été effectuées pour des titres compris entre 0,15 et 0,5 et à des températures allant de 500 à 870° C; les résultats obtenus sont en accord avec les quelques valeurs obtenues antérieurement par Knepper et Schenck, au cours d'un travail de thèse déjà ancien et ayant pour objet de montrer que la présence d'or favorise la réduction du sulfure de cuivre, mais dont les résultats n'ont été publiés et interprétés que récemment par N. G. Schmall (6).

Les résultats auxquels nous sommes arrivés montrent que, contrairement à ce qu'indiquent les mesures de f. é. m., la solution solide or-cuivre doit être considérée comme régulière à toute température, et pour toute composition. Pour un mélange donné, le produit T  $\log \gamma$ , où  $\gamma$  est le coefficient d'activité, se montre en effet constant, à 3 ou 4 % près, lorsque T varie. En revanche, lorsque l'on examine la manière dont varie l'activité en fonction du titre N en cuivre, ou mieux T  $\log \gamma$  en fonction de  $(1-N)^2$ , on n'obtient pas de courbe aussi satisfaisante que celle que l'on serait en droit d'attendre de la méthode.

La raison de cette anomalie doit sans doute être recherchée dans la formation, au sein du mélange de poudres, de différents alliages, de titres certes voisins, mais cependant différant un peu de l'un à l'autre, et de la mise en équilibre de la phase gazeuse avec l'un particulier de ces alliages et dont il est impossible de connaître la composition de façon précise. Un calcul d'erreur montre que la détermination de la valeur de  $T\log\gamma$ , à température constante, en fonction du titre N en cuivre est très influencée par une erreur sur ce titre, autrement dit que la méthode en question ne pourra fournir de valeur exacte de l'activité que si l'on arrive à bien connaître le titre de l'alliage avec lequel on est en équilibre. Des recherches sont en cours à ce sujet, en utilisant des

<sup>(6)</sup> Z. anorg. allgem. Chem., 266, 1951, p. 1-29.

alliages de titres connus et battus en feuilles minces de 30  $\mu$  d'épaisseur, de façon à assurer un bon équilibre avec le gaz et à rendre faciles les phénomènes de diffusion avec le sulfure formé. Par contre, la variation de  $T\log\gamma$ , à titre constant, en fonction de la température, est relativement peu influencée par une erreur sur le titre N; aussi, bien que ne permettant pas de déterminer de façon précise les activités en fonction du titre, les résultats dont nous disposons actuellement permettent néanmoins de conclure à la quasi-régularité des solutions solides or-cuivre, pour toute composition, au-dessus de 500°C.

Ces résultats apportent donc de fortes restrictions à la validité de la méthode de détermination des activités des constituants des alliages par mesure de force électromotrice.

MÉTALLOGRAPHIE. — Structure micrographique de l'acier et fragilité due à l'hydrogène. Note (\*) de MM. Paul Bastien et Pierre Amiot, présentée par M. Albert Portevin.

L'hydrogène introduit à froid dans le fer et les aciers, par attaque à l'acide ou chargement électrolytique, provoque un abaissement provisoire de la capacité de déformation plastique de ces métaux (¹). Cette action de l'hydrogène disparaît de façon réversible, si la déformation plastique est réalisée en dessous d'une certaine température que l'on peut situer vers — 110° C (²).

Des essais préliminaires nous ayant montré que l'amplitude de la chute de capacité de déformation d'un acier, pour un chargement en hydrogène donné, est fortement sous la dépendance de la structure, nous avons choisi un acier au chrome-molybdène de composition (C=0,26 %; Cr=1,02 %; Mo=0,30 %) telle qu'il soit apte, par traitements thermiques appropriés, à prendre la totalité des structures micrographiques possibles pour un acier, à l'état  $\alpha$  (tableau I).

L'hydrogène a été introduit dans le métal par chargement électrolytique, dans des conditions telles que, dans tous les cas, la quantité de gaz diffusé était sensiblement la même (de l'ordre de 2 cm³ pour 100 g, vérifiée par extraction dans le vide à 600° C).

Une des caractéristiques mécaniques les plus sensibles à l'effet de l'hydrogène est la striction à la rupture  $\Sigma$  %, obtenue par traction statique; nous avons choisi, comme indice de la sensibilité d'une structure micrographique à un chargement donné en hydrogène, le rapport  $(\Sigma_n - \Sigma_c)/\Sigma_n$  % dans lequel  $\Sigma_n$  est la striction d'une éprouvette non chargée et  $\Sigma_c$  la striction d'une éprouvette

<sup>(\*)</sup> Séance du 31 mai 1954.

<sup>(1)</sup> P. Bastien, Comptes rendus, 208, 1939, p. 105.

<sup>(2)</sup> P. Bastien et P. Azou, Comptes rendus, 227, 1949, p. 1337.

chargée en hydrogène, dans les mêmes conditions d'essai notamment au point de vue température.

Les résultats obtenus sont les suivants :

TABLEAU L.

Température de l'essai	+	15° C.	_	- 80° C.	-	-196° C.
Structure micrographique.	$\Sigma_n \%$ .	$\frac{\Sigma_n - \Sigma_c}{\Sigma_n} \%$	$\Sigma_n \%$ .	$\frac{\Sigma_n - \Sigma_c}{\Sigma_n} \%$ .	$\sum_{n} \frac{9}{10}$ .	$\frac{\Sigma_n - \Sigma_c}{\Sigma_n} \%$ .
Perlite globulaire	76	"3 I	70,5	66	57	- n ()
Perlite lamellaire fine	66	39	62	50	21	()
Perlite lamellaire grossière	62, 5	42	56	56	15	0
Bainite fine	60	56	57	67	9	0
Bainite grossière	38,5	93	42	94	3	()
Martensite revenue à 550° C	63	94	60	87	60	0
Martensite	47,5	100	35,5	100	-	_

a. La structure micrographique d'un acier est d'autant moins sensible à l'action fragilisante de l'hydrogène que ses propriétés plastiques sont meilleures. Les perlites, et parmi elles celles à carbures coalescés, sont parmi les moins affectées par l'introduction d'hydrogène. Des essais complémentaires ont d'ailleurs montré qu'il en était de même des sorbites à carbures fins, dispersés et coalescés. La réalisation d'états voisins de l'équilibre physico-chimique, structural et mécanique (absence de tensions internes), est donc souhaitable à cet égard;

b. la fragilité due à l'hydrogène dépend de la température : elle passe par un maximum au-dessous de l'ambiante, sauf pour la martensite revenue à  $550^{\circ}$  pour laquelle le maximum paraît situé entre  $+15^{\circ}$  et  $+100^{\circ}$ C;

c. comme antérieurement trouvé par l'un de nous (²), la fragilité due à l'hydrogène est nulle à la température de l'azote liquide (—196°C); elle réapparaît d'ailleurs si la température du métal, au moment de la déformation plastique, est remontée au-dessus de —110°C.

MÉTALLOGRAPHIE. — Température de transition de fragilité; critère de qualité des électrodes de soudage à l'arc. Note (\*) de MM. Daniel Séférian et Marcel Moneyron, présentée par M. Pierre Chevenard.

Les auteurs ont cherché à classer les différentes nuances d'électrodes de soudage à l'arc par leur température de transition de fragilité; les électrodes à enrobage basique présentent à cet égard les meilleures caractéristiques. Ils ont ensuite étudié l'influence des traitements thermiques ainsi que la température de transition de deux assemblages exécutés avec deux qualités d'électrodes basiques.

Les essais mécaniques classiques ou les essais spéciaux qui définissent la

<sup>(\*)</sup> Séance du 31 mai 1954.

qualité des soudures, mettent en évidence la nette supériorité des électrodes à enrobage basique qui peut s'expliquer (1):

— par les réactions plus complètes de désoxydation et de dénitruration du métal dans le système métal liquide-laitier basique et par les faibles concentrations en hydrogène ( $O_2 \leq o, o2o\%$ , N < o, o15%,  $H = 3 à 5 cm^3$  pour 100 g);

- par la structure particulière du métal déposé par fusion.

Les recherches qui font l'objet de cette Note ont été entreprises en vue de classer les électrodes de soudage à l'arc en prenant comme critère de qualité la température de transition de fragilité  $\theta_i$  qui peut être définie par l'essai de choc sur éprouvettes entaillées.

Les essais ont été conduits de la manière suivante : dans une même coulée d'acier Martin extra-doux au carbone (C = 0.08%) il a été tiré du fil de 4 mm de diamètre destiné à recevoir différentes nuances d'enrobage :

- enrobages acides, des systèmes FeO— $SiO_2$  (électrodes oxydantes) ou FeO— $SiO_2$ —MnO;
  - enrobages à base de rutile, du système TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub>—MnO;
- enrobages volatils, contenant une grande quantité de produits cellulosiques avec des produits désoxydants et dénitrurants;
- deux enrobages basiques, du système CaO—SiO2—MnO déposant un métal ayant 50 kg/mm² de résistance pour l'un et 60 kg/mm² pour l'autre.

Les éprouvettes de résilience Charpy prélevées dans les dépôts obtenus par fusion à l'arc ont été portées à la température de l'essai entre + 15° et — 80° C puis soumises à l'essai de choc. Les résultats de nos essais sont groupés dans le diagramme de la figure 1.

La température de transition peut-être définie par le point d'inflexion de la courbe  $\mathbf{K} = f(\theta_t)$  mais la dispersion trop grande des résultats au voisinage de la température de transition nous a conduit à fixer pour la définition de  $\theta_t$ , en accord avec d'autres auteurs, (²) une résilience limite  $\mathbf{K}_0 = 5,5 \, \mathrm{kgm/cm^2}$  pour les éprouvettes entaillées type Charpy. Cette valeur arbitraire de la résilience est souvent au-dessus du point d'inflexion.

Les résultats obtenus par cette méthode permettent de préciser que la température de transition des électrodes à enrobage acide (courbe II) et volatil (courbe IV), se situe dans une zone thermique voisine de — 40°C; les enrobages à base de rutile (courbe III) vers — 60°C; les électrodes à enrobage basique (courbes V et VI) présentent une température de transition nettement plus basse dans la zone de — 80 à — 90°C.

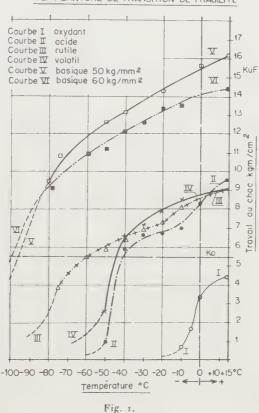
L'influence de la structure sur la température de transition a été étudiée après traitement thermique des éprouvettes de choc, d'une part à 650° et

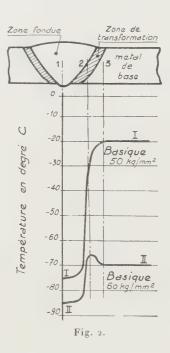
<sup>(1)</sup> D. Séférian, Rev. Métall., 48, 8, 1951, p. 519.

<sup>(2)</sup> RINEBOLT et HARRIS, Welding Journal, 3, 1951; M. LEFÈVRE et J. LEMOINE, Arcos, 125, 1952, p. 3171.

d'autre part, par recuit à 900°C. Le traitement à 650°C ne modifie pas la structure du métal fondu, mais libère l'hydrogène total, il tend à améliorer le travail au choc aux basses températures, sans déplacement sensible de la température de transition. Par contre, le recuit à 900°C qui modifie la structure soit en normalisant les grains de ferrite, soit en faisant apparaître une nouvelle phase (perlite) déplace nettement la température de transition vers les températures ordinaires, donc augmentation de la fragilité à froid.







Dans une deuxième série d'essais nous avons déterminé les températures de transition des assemblages réalisés avec les deux nuances d'électrodes basiques:

— assemblage sur acier doux au carbone avec l'électrode de 50 kg/mm<sup>2</sup> (courbe I, fig. 2);

- assemblage sur acier mi-doux faiblement allié avec l'électrode de 60 km/mm<sup>2</sup> (acier Marine 60 SS) (courbe II, fig. 2).

Les températures de transition ont été définies pour les trois zones principales: zone fondue (1), zone de transformation (2) et zone non affectée du métal de base (3). Les résultats des essais sont représentés sur la figure 2.

Il en résulte que les assemblages réalisés par soudage à l'arc sur les aciers de

construction de qualité donnent une température de transition nettement favorable. Pratiquement, la fragilité du cordon de soudure aux basses températures n'est pas à craindre, en particulier ceux réalisés avec les électrodes basiques. Par contre, les électrodes à enrobage acide oxydant sont nettement défavorables (courbe I, fig. 1); leur température de transition se situe vers o° C.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur quelques analogies entre les chlorures et les bromures basiques de magnésium. Note de M<sup>me</sup> Léone Walter-Lévy et M<sup>He</sup> Yolande Bianco, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons précédemment établi l'existence des chlorures basiques de magnésium : Cl<sub>2</sub>Mg, 2Mg(OH)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O (¹) et Cl<sub>2</sub>Mg, 2Mg(OH)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O (²). Des bromures basiques de formules correspondantes ont été obtenus dans des conditions de préparation analogues à celles des chlorures par action de la magnésie sur le bromure de magnésium.

Le domaine d'existence des bromures à 2 et 4 H<sub>2</sub>O est plus restreint que celui des chlorures correspondants. En fonction de la température, la zone de formation de Br<sub>2</sub>Mg, 2Mg(OH)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O s'étend de 125 à 150° au lieu de 75 à 175° pour le chlorure à 4H<sub>2</sub>O; en fonction de la concentration en bromure, elle est comprise entre 3,2 et 3,4 mol/1000 g (Br<sub>2</sub>Mg, 6 H<sub>2</sub>O), alors que celle du chlorure allait de 3,9 à 4,5 mol/1000 g.

Le composé Br<sub>2</sub>Mg, 2Mg(OH)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O ne se forme de 150 à 200° qu'à partir du bromure neutre à 6H<sub>2</sub>O et de la magnésie, alors que le chlorure pouvait être obtenu à partir de solutions concentrées.

Le début des réactions est marqué par l'apparition de deux sels plus basiques, instables, non encore complètement identifiés, de spectres A et B, qui font place aux bromures à 4 et 2 H<sub>2</sub>O, ceux-ci paraissent stables et subsistent encore au bout de huit semaines à 125 et 150°. Les divers composés basiques ont été séparés du bromure neutre par lavage prolongé à l'alcool, avec contrôle par le nitrate d'argent, ils ont été desséchés sous l'anhydride phosphorique, le sel à 4H<sub>2</sub>O peut également être desséché à l'air et à 100° et le sel à 2H<sub>2</sub>O à 100 et 150°.

Les résultats analytiques relatifs à une moyenne de 10 préparations sont groupés ci-après :

	$\frac{\mathrm{Br}_2}{\mathrm{Mg}}$	H <sub>2</sub> O Mg	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,321 0,333 de 0,119 à 0,154	trouvé. théorique. 2,008 2,00 1,35 1,33 de 1,02 à 1,53 de 1,18 à 1,80	

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 232, 1951, p. 513.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 232, 1951, p. 1108.

Les principales distances réticulaires des différents sels sont les suivantes : Br<sub>2</sub>Mg, 2Mg(OH)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O. — f 10,5; F 5,70; f 5,20; FF 3,96; f 3,49; F 3,42; m 3,39; f 3,10; f 2,99; FF 2,94; F 2,83; f 2,74; F 2,62; f 2,54; FF 2,49; ff 2,36; m 2,27; f 2,24; m 1,97; f 1,92.

Br<sub>2</sub>Mg, 2Mg(OH)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O. — ff 8,42; m 5,73; fff 4,49; ff 4,02; m 3,71; f 3,56; f 3,20; F 3,00; ff 2,90; ff 2,79; f 2,66; ff 2,64; FF 2,53; ff 2,30; fff 2,20; fff 2,15; F 2,10; f 1,99; fff 2,00; fff 1,83; fff 1,76; m 1,62; fff 1,48; fff 1,43; fff 1,36.

Composé, de spectre A. — F8,25; f4,39; FF4,15; fff3,80; fff3,68; ff2,75; fff2,67; fff2,63; f2,46; F2,36; f2,01; f1,71; m1,54.

Composé, de spectre B. — f8,21; f5,12; ff4,54; FF4,21; f3,94; ff3,83; f3,56; fff3,24; FF3,12; f2,74; fff2,68; m2,42; m2,28; m2,24; fff2,09; fff1,91; m1,55.

Il y a isomorphisme apparent assez net entre les chlorures et les bromures à 2 et  $4H_2O$ .

Les densités des deux bromures  $Br_2Mg$ , 2Mg  $(OH)_2$ , 2 et  $4H_2O$  sont respectivement égales à 2,55 et 2,34 ce qui permet de calculer les volumes moléculaires 263 et 265 ų pour les chlorure et bromure à  $4H_2O$  et 205 et 219 ų pour les sels à  $2H_2O$ . Les volumes correspondants sont donc du même ordre; les écarts s'expliquent par la comparaison des distances réticulaires, plus grandes dans le cas des bromures que dans celui des chlorures, les différences étant plus marquées pour les sels à  $2H_2O$  que pour ceux à  $4H_2O$ .

Les deux halogénures basiques à 2H<sub>2</sub>O peuvent également être obtenus à partir des hydrates à 4H<sub>2</sub>O par dessication à 125 et 150° pour le chlorure, de 125 à 200° pour le bromure, ils présentent le même diagramme de rayons X que ceux obtenus par voie humide.

Nous avons donc pu mettre en évidence deux bromures basiques de magnésium Br<sub>2</sub>Mg, 2 Mg(OH)<sub>2</sub>, 4 et 2 H<sub>2</sub>O qui sont isomorphes des chlorures correspondants, ils se forment à températures plus élevées et ont des zones d'existence plus réduites en fonction des concentrations.

CHIMIE ORGANIQUE. — Réversibilité de la fixation de l'anhydride sulfurique sur l'azote d'une amine aromatique. Note (\*) de MM. Robert Lantz et Pierre Obellianne, présentée par M. Marcel Delépine.

Les acides sulfamiques se préparent souvent par l'action d'une amine aromatique primaire ou secondaire sur la combinaison, de formule (I) (¹) de l'anhydride sulfurique avec une amine tertiaire, la combinaison dérivée de la pyridine étant la plus fréquemment utilisée. Le fait que la réaction, effectuée

<sup>(\*)</sup> Séance du 31 mai 1954.

<sup>(1)</sup> BAUMGARTEN, Ber. D. Chem. Gesells., 62, 1929, p. 825.

sur certaines amines, ne donne pas un rendement quantitatif nous a fait supposer qu'elle était alors réversible.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons chauffé à 80°, pendant 1 h, un mélange de pyridine (5 cm³) et de l'acide sulfamique correspondant au dinitro-2.4 aminobenzène formé dans le milieu réactionnel par double décomposition entre son sel de sodium (1 g) (²) et le chlorure de pyridinium (0,26 g). En versant ensuite une partie du mélange dans de la soude caustique, en filtrant et en faisant agir une solution d'aniline dans l'acide chlorhydrique aqueux sur le filtrat, on obtenait une coloration rouge qui, d'après Baumgarten (³), est caractéristique de la combinaison pyridine-anhydride sulfurique. On avait vérifié que cette coloration ne se produisait pas dans des réactions qui ne différaient de la précédente que par la suppression du sulfamate ou par son remplacement par de la dinitraniline. La réversibilité de la sulfonation résulte de

cette expérience.

Il y avait tout lieu de penser que la combinaison ainsi formée serait capable de transformer une amine en acide sulfamique. Nous avons cherché à montrer qu'il en était bien ainsi en ajoutant de l'aniline ou plutôt le chlorhydrate de cette base (0,15 g) à un mélange de pyridine (1 cm³) séchée (0,14 % d'eau) et du sulfamate de sodium (0,2 g) utilisé dans l'opération précédente qui était transformé en acide sulfamique sous l'action du chlorhydrate d'aniline. Après avoir chauffé l'ensemble 1 h à 80° on éliminait la pyridine, l'aniline et la dinitraniline en ajoutant de l'eau et de la soude caustique, en filtrant, en évaporant le filtrat alcalin, en reprenant le résidu par de l'eau et après avoir répété les le filtrat alcalin, en reprenant le résidu par de l'eau et après avoir répété les deux derniers traitements, en extrayant quatre fois à l'éther la solution obtenue. Après avoir hydrolysé celle-ci à l'ébullition en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, on la filtrait pour éliminer la majeure partie de la dinitraniline provenant du sulfamate initial non transformé puis on la traitait par l'anhydride acétique et on la neutralisait. L'acétanilide formé était ensuite recristallisé et caractérisé. Cette expérience démontre le transfert du groupe sulfonique de la dinitralinine à l'aniline. Ce transfert peut d'ailleurs se produire en l'absence de pyridine; nous l'avons constaté dans une expérience identique à la précédente dans laquelle nous avions remplacé la pyridine par un volume égal d'aniline. égal d'aniline.

Pour déterminer la quantité d'acide phénylsulfamique formé on dose, par diazotation, l'aniline produite par son hydrolyse. On constate ainsi qu'à la fin d'une opération effectuée en présence de pyridine, identique à celle décrite plus haut, 83 % de l'anhydride sulfurique lié aux groupes amino se trouvent sur l'aniline (4). Les rapports moléculaires du sulfamate à l'amine totale cor-

<sup>(2)</sup> Préparé selon l'exemple 2 de la demande de brevet français 641.093. (3) BAUMGARTEN, Ber. D. Chem. Gesells., 64, 1931, p. 1525.

<sup>(4)</sup> En outre, une faible proportion du SO3 primitif (11 %) est combinée à l'humidité de la pyridine.

respondante, libre ou à l'état de sel, sont alors de 0,18 pour la dinitraniline et de 0,80 pour l'aniline. Ces rapports déjà nettement différents, le seraient plus encore si la réaction était parvenue à l'équilibre et surtout s'ils avaient été évalués en fonction de l'amine libre et non de l'amine totale, la proportion relative de l'aniline, sous cet état, étant en effet bien plus faible que celle de la dinitraniline beaucoup moins basique. L'anhydride sulfurique se comporte donc qualitativement comme l'ion hydrogène dans son partage entre les deux amines.

Lors de leur hydrolyse les acides sulfamiques cèdent également leur groupe sulfonique, mais cette fois à une molécule d'eau. On sait que leur forme active est alors très probablement l'acide libre (5). Il semble bien qu'il en soit de même dans les expériences précédentes dans lesquelles cet acide libre se trouve en équilibre avec ses sels d'amines. On constate, en effet que la réaction n'a pas lieu si l'on remplace le chlorhydrate d'aniline par une quantité équivalente d'aniline en supprimant ainsi la transformation du sulfamate alcalin en acide libre.

La propriété des acides sulfamiques de sulfoner d'autres amines, y compris les amines tertiaires, les rapproche des combinaisons de ces dernières avec l'anhydride sulfurique et confirme leur analogie de constitution avec ces combinaisons. Il y a lieu, en effet, de les considérer également comme des ions amphotères, leur formule (III) étant comparable à la formule (I) de celles-ci (¹).

Comme il a déjà été dit précédemment (6) leur structure rappelle celle du dérivé intermédiaire (VI), non isolable, dont on doit admettre l'existence dans la sulfonation et la désulfonation d'un carbone aromatique. L'analogie se poursuit si l'on considère que l'amine (II) correspond au dérivé aromatique non sulfoné (V) et l'ion sulfamate (IV) à l'ion sulfonique (VII). Elle est rendue plus nette encore par la démonstration précédente de la réversibilité de la sulfonation effectuée sur un amino. On peut l'illustrer par les schémas suivants qui représentent la sulfonation et la désulfonation de ces deux catégories de corps,

<sup>(5)</sup> Voir (1), et Maron et Berens, J. Amer. Soc., 72, 1950, p. 3571.

<sup>(6)</sup> R. Lantz, Bull. Soc. Chim, 12, 1945, p. 1008; voir aussi Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Ithaca, 1953, p. 301.

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèse de quelques γ-glycols aromatiques substitués. Note de M. Jean Tirouflet, présentée par M. Marcel Delépine

La réduction par AlH<sub>4</sub>Li des phtalides halogénés en 4 ou 5 conduit respectivement aux halogéno-3 diméthylol-1.2 benzènes et aux halogéno-4 diméthylol-1.2 benzènes. Pour l'anhydride chloro-3 phtalique il y a réduction sélective sur le carbonyle le moins encombré. La réaction est applicable dans certains cas aux dérivés nitrés en remplacant AlH<sub>4</sub>Li par BH<sub>4</sub>Li.

Dans le but de réaliser la synthèse de différents  $\gamma$ -glycols aromatiques substitués du type (I) nous avons étudié l'action de l'hydrure de lithium et d'aluminium et du borohydrure de lithium sur les lactones, les anhydrides et les diesters dérivés des acides phtaliques.

Il est possible de synthétiser les dérivés (I), halogénés en 4, en partant des anhydrides halogéno-4 phtaliques, mais la voie d'accès la plus générale et la plus facile pour ces dérivés consiste à passer par l'intermédiaire de l'amino-5 phtalide d'après le schéma : nitro-4 phtalimide  $\rightarrow$  amino-4 phtalimide  $\rightarrow$  amino-5 phtalide  $\rightarrow$  halogéno-5 phtalide  $\rightarrow$  halogéno-glycol. Le chloro-5 et le bromo-5 phtalide, traités à la manière habituelle par l'hydrure de lithium et d'aluminium, donnent ainsi avec de bons rendements le chloro-4 diméthylol-1.2 benzène ( $C_8H_9O_2Cl$ ) F 82-83° et le bromo-4 diméthylol-1.2 benzène ( $C_8H_9O_2Br$ ) F 84°. L'amino-5 phtalide traité par un excès de Al $H_4$ Li donne un composé fondant à 107-108° qui n'est pas le glycol attendu. L'analyse de ce composé correspond sensiblement à celle d'un alcool amino-méthyl benzylique obtenu sans doute par hydrogénolyse. Une réaction de ce type a déjà été signalée pour l'acide p-aminobenzoïque (¹).

<sup>(1)</sup> Conover et Tarbell, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1950, p. 3586.

Les glycols substitués en 3 peuvent être synthétisés concurremment par action de  $AlH_4$ Li sur les halogéno-4 phtalides ou les anhydrides halogéno-3 phtaliques. Le chloro-4 et le bromo-4 phtalide conduisent respectivement au chloro-3 diméthylol-1.2 benzène ( $C_8H_9O_2Cl$ ) F 68-70° et au bromo-3 diméthylol-1.2 benzène ( $C_8H_9O_2Br$ ) F 58-60°.

L'anhydride chloro-3 phtalique (II) (0,02 mol) traité par AlH<sub>4</sub>Li (0,02 mol) donne un mélange de chloro-3 diméthylol-1.2 benzène et de chloro-7 phtalide (III) F 149°. La structure de (III) a été déterminée par synthèse directe à partir de l'amino-7 phtalide (²) (F mél. 149°). La formation de cette lactone indique une possibilité de réduction sélective par AlH<sub>4</sub>Li sur le carbonyle le moins encombré et met en évidence la sensibilité de la réaction à l'empêchement stérique.

Toutefois le facteur stérique reste relativement faible et nous avons pu transformer directement en glycols deux anhydrides présentant un encombrement stérique : l'anhydride  $\alpha.\alpha$ -diphénylsuccinique (³) donne le diphényl-2.2 butanediol-1.4( $C_{46}\,H_{48}\,O_2)F$ 134° sans qu'il soit possible d'isoler la lactone et l'anhydride acétamino-3 phtalique conduit au diméthylol-1.2 éthylamino-3 benzène ( $C_{40}\,H_{45}\,O_2\,N)F$ 98° par réduction complète des trois carbonyles. De même la lactone de l'acide benzodioxanne-1.3 méthylol-6 carboxylique-5, obtenue dans l'action du formol sur l'acide m-hydroxybenzoïque (⁴), donne par réduction le diméthylol-5.6 benzodioxanne-1.3 ( $C_{40}\,H_{42}\,O_4$ )(IV) F 93°. La plupart de ces réductions ont été conduites dans le tétrahydrofuranne.

Nous avons essayé d'étendre la méthode à la préparation des glycols nitrés. Dans ce cas la réduction, par AlH<sub>4</sub>Li, des nitrophtalides ou des dérivés des acides nitrophtaliques n'est plus applicable car le groupe nitré est réduit simultanément.

Mais il semblait possible d'obtenir les glycols nitrés en utilisant le borohydrure de lithium qui a permis récemment à Paul (5) de préparer l'alcool p-nitrobenzylique à partir du p-nitrobenzoate d'éthyle. Nous avons pu tout d'abord généraliser cette méthode en préparant l'alcool m-nitrobenzylique et l'alcool o-nitrobenzylique. Les rendements sont excellents pour le dérivé ortho mais le dérivé méta obtenu est difficile à purifier. L'application de cette méthode à la synthèse des glycols aromatiques nitrés semble plus difficile : le nitro-4 phtalate d'éthyle conduit bien au nitro-4 diméthylol-1-2 benzène (C<sub>8</sub> H<sub>0</sub> O<sub>4</sub> N) F 87-88° mais le rendement est très faible et il nous a été impossible de reproduire ce corps en partant du nitro-6 phtalide.

<sup>(2)</sup> J. TIROUFLET, Thèse, Paris, 1952.

<sup>(3)</sup> F. Salmon-Legagneur, Bull. Soc. Chim. Fr., 6e série, 1952, p. 580.

<sup>(4)</sup> Buehler, Harris, Shacklett et Block, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1946, p. 574.

<sup>(5)</sup> Bull. Soc. Chim. Fr., 6e série, 1952, p. 550.

GÉOGRAPHIE. — Sur la morphologie et le colmatage de l'anse de l'Aiguillon. Note de M. Fernand Verger, présentée par M. Charles Jacob.

Formes et répartition des chenaux de flot et de jusant. Érosion dans les chenaux et sédimentation le long des chenaux. Processus et vitesse de colonisation par la végétation halophile.

La progression assez rapide des flèches d'Arçay et de l'Aiguillon a réduit l'ouverture et facilité le colmatage de l'anse de l'Aiguillon. Ce colmatage — d'ailleurs aidé par l'homme (polders) — diminuant le volume d'eau qui pénètre dans l'anse et en sort à chaque marée, favorise ainsi, à son tour, la progression de la flèche littorale. Les courants de marée ont formé des réseaux complexes de chenaux dans la vase.

Nous avons pu reconnaître les ensembles suivants :

- 1º Traversant diamétralement l'anse et prolongeant le cours de la Sèvre niortaise, la «rivière de Marans», orientée NE-SO, s'élargit en se dirigeant vers la mer. Cette rivière n'est jamais à sec; ses profondeurs maxima se trouvent au Sud de la Pointe de l'Aiguillon (3 m au-dessous du o de la carte marine).
- 2º Un domaine central couvert à toutes les hautes mers. On y distingue de larges chenaux de flot, peu profonds et peu ramifiés rayonnant autour du centre de l'anse, et un réseau dendroïde très finement hiérarchisé de chenaux de jusant sans méandres, rayonnant également autour du centre de l'anse. Les artères maîtresses de ce réseau sont constituées par la rivière de Marans et par des chenaux allogènes Chenal Vieux et chenaux de la Raque, de Luçon et d'Esnandes qui sont les prolongements des canaux du Marais (ces chenaux allogènes sont aussi très largement utilisés par le flot). Chenaux de flot et chenaux de jusant affluents ne dépassent pas les limites de ce domaine central.
- 3° Une première couronne caractérisée par la présence fréquente de ripple-marks d'assez grande dimension, la faible densité moyenne des chenaux secondaires et les nombreux méandres qu'y décrivent ceux-ci. Enfin, les chenaux, affluents des grands chenaux allogènes, sont ici le plus souvent perpendiculaires à la direction générale rayonnante de l'écoulement, au moment de leur confluent.
- 4° Une seconde couronne sans végétation couverte seulement pendant les hautes mers de vives eaux.
- 5° Une troisième couronne avec végétation : le schorre couvert seulement pendant les hautes mers de vives eaux extraordinaires.

Les deux dernières couronnes sont traversées par les chenaux allogènes et par de petits chenaux qui drainent le schorre et qui peuvent se jeter dans les chenaux allogènes à l'intérieur de la seconde ou de la troisième couronne. Lorsqu'ils ne rejoignent les chenaux allogènes que dans la première couronne, ils décrivent alors de nombreux méandres. Ils peuvent aussi mourir à la limite de la première et de la seconde couronne ou exceptionnellement poursuivre directement leurs cours jusqu'au domaine central.

Les chenaux, allogènes ou non, offrent dans la première et surtout dans la seconde couronne la particularité d'être en général bordés par des levées très aplaties, de 8 à 20 cm de hauteur et larges de quelques décimètres à plusieurs mètres. Ces levées sont vraisemblablement dues au dépôt des particules vaseuses arrachées aux flancs des chenaux par les courants très violents qui s'y produisent. Ces très fines particules, mises en route par cette turbulence, peuvent s'échapper du chenal et se trouver ainsi dans la lame d'eau assez calme qui recouvre les slikkes; c'est alors qu'elles peuvent se déposer. Cette hypothèse est appuyée par le fait que ces levées sont plus développées — toutes choses égales d'ailleurs le long des méandres où l'érosion est plus forte que le long des sections rectilignes. Parfois même, des levées en croissant bordent exclusivement les rives concaves des méandres. Quelquefois enfin, deux levées sont superposées et la levée supérieure moins étendue doit correspondre à une construction faite pendant de plus fortes marées que celles ayant permis la construction de la levée inférieure.

La végétation du schorre progresse sur les slikkes soit par touffes de Spartines (Spartina stricta) qui forment des taches rondes ou annulaires sur la vase, soit par colonisation des levées par les Spartines et accessoirement les Salicornes qui forment ainsi deux plates-bandes vertes le long des chenaux. La levée est antérieure à l'établissement de la végétation qui trouve dans ce terrain plus haut, moins longtemps immergé et surtout mieux égoutté, des conditions favorables. (La surface de ces levées est craquelée pendant les mortes-eaux par de nombreuses fentes de dessiccation qui peuvent retenir les graines, tandis que les vases proches sont encore couvertes par des flaques d'eau). La colonisation est alors en rapport avec les formes d'écoulement élémentaires. Lorsqu'il y a confluence de chenaux, les plates-bandes de spartines établies sur les levées isolent et protègent des espaces nus qui ne tardent pas à être colonisés par la végétation. La progression se fait aussi par front continu. Les Spartines sont alors accompagnées par les Salicornes et par Aster tripolium. Cette progression du schorre est surtout sensible là où elle se fait par taches et par platesbandes, c'est-à-dire là où la limite du schorre est abritée des houles du Sud-Ouest, soit par la Pointe Saint-Clément, soit par la Pointe de l'Aiguillon. Au fond de l'anse, de part et d'autre de l'embouchure de la Sèvre, il y a peu de taches et il n'y a pas de plates-bandes. C'est pourquoi la progression du schorre est plus rapide dans les régions abritées, en particulier au

Nord-Ouest de l'anse. Sur la rive gauche de la Raque, le schorre a progressé de 250 m de 1927 à 1950. De 1945 à 1954, la progression des Spartines sur les levées a été aussi très sensible dans cette partie de l'anse. Le schorre lui-même a peu évolué; les petits chenaux qui le sillonnent sont restés sensiblement à la même place depuis 25 ans. Leurs bords sont couverts par Atriplex portulacoïdes, tandis que Atropis maritima s'étend le plus souvent à l'écart des chenaux.

GÉOLOGIE. — Le litage des grèzes.

Note (\*) de M. Yves Gullien, transmise par M. Pierre Pruvost.

Des dépôts de pente lités, d'âge pléistocène et d'origine cryoclastique, ont été depuis longtemps décrits dans les régions calcaires du Bassin de Paris; ils sont aujourd'hui connus jusqu'au rivage méditerranéen; lorsque leurs éléments ne dépassent pas 25 mm, on peut parler de grèzes litées. Le mécanisme de leur mise en place restant discuté, j'ai tenté de leur appliquer les techniques granulométriques (4).

Tout d'abord, sur le profil en long d'un lit rectiligne ou concave, on note de l'amont vers l'aval l'évolution croissante du sédiment; les courbes granulo-métriques s'ordonnent régulièrement; elles se rangent à l'ordinaire parmi les formes de type parabolique ou de type logarithmique; elles peuvent passer du premier type au second, voir rétrograder à partir du second; elles s'éloignent toujours davantage du type linéaire. Par là se trouvent écartées les hypothèses qui tentent d'expliquer les grèzes litées par les mécanismes de la solifluction ou de l'éboulis. Le transport en masse par solifluction visqueuse, si commun à la surface des dépôts détritiques assez fins, s'effectue sans triage appréciable; j'ai pu le vérifier lors du dégel de février 1954, tout au long des coulées de grèze. L'éboulis d'autre part (²), la chute libre ou le glissement de particules isolées, ne saurait déterminer que la formation d'un sédiment linéaire; cela en un point quelconque d'un profil quelconque, fut-il concave. Les formules granulométriques des grèzes litées sont tout au contraire celles-là même qui ont été reconnues comme caractéristiques du transport par les eaux courantes : le ruissellement seul peut rendre compte d'une semblable évolution du sédiment.

Seul, il peut d'autre part expliquer le litage du dépôt. En un point quel-

<sup>(\*)</sup> Séance du 24 mai 1954.

<sup>(1)</sup> Les premiers résultats de ce travail ont été groupés dans une Communication écrite à la Société géologique de France, décembre 1953 (sous presse).

J'utilise ici exclusivement les formules et la terminologie d'A. Rivière, Bull. Soc. géol. de Fr., 1952.

<sup>(2)</sup> A. Cailleux et G. Taylor, Cryopédologie, étude des sols gelés, Paris, 1954; J. Tricart, le modelé périglacaire, Paris, 1950; J. Corbel, Rev. de Géomorphol. dynamique, 1954.

conque d'une coupe, deux lits superposés se distinguent par la proportion des éléments fins (< 0,5 mm), par des formules granulométriques qui à l'ordinaire sont respectivement du type parabolique et du type logarithmique : le premier cas étant celui du lit « maigre » (pauvre en éléments fins). C'est dire que, dans le cas du lit « maigre », le passage du type parabolique au type logarithmique n'a pas encore eu lieu, et se produira progressivement en un point situé plus en aval sur le profil en long; que, dans le cas du lit à phase fine importante, ce passage doit être localisé sur la section amont du profil étudié. La surface plus ou moins nette qui sépare les deux lits apparaît dès lors comme traduisant une différence dans le degré d'évolution des matériaux en transit, et une position plus ou moins distale du secteur d'accumulation. Le litage général du dépôt perd ainsi, en principe, toute signification annuelle ou saisonnière. Mais il fait bien ressortir que la plus grande part des matériaux en transit ne parvient pas jusqu'au thalweg. Il en serait autrement, ce semble, si le litage était dû à « une organisation par voie dynamique au sein » d'un transport « global » ( 3); ce mécanisme, qui a été décrit avec précision et est très plausible a priori, supposerait d'énormes contraintes, normales au litage, et par suite le glissement jusqu'au thalweg d'une partie au moins du dépôt; nous ne serions plus en présence de formations de pente, puissantes surtout dans leur partie haute.

Les grèzes litées typiques, rigoureusement orientées, seront expliquées en premier lieu par le ruissellement nival (4). Mais souvent, et dans le monde méditérranéen en particulier, il sera nécessaire d'envisager le jeu d'averses puissantes sur un matériel détritique déjà élaboré.

CHIMIE VÉGÉTALE. — Sur une carence potassique du pommier accentuée par une forte mise à fruits : partage des cations nutritifs et principalement K et Mg entre la feuille et le fruit. Note de MM. Eugène Jolivet et Yves Coic, présentée par M. Maurice Lemoigne.

En 1952, nous avons constaté dans de nombreux vergers des Côtes-du-Nord, des symptômes nets de carence potassique de pommiers : bord du limbe bien rougeâtre et desséché, recroquevillement du limbe vers le haut. Cette carence potassique a été accentuée, sinon provoquée, par une mise à fruits exception-nellement forte. En effet, sur le même pommier, il y avait des branches où les feuilles étaient d'apparence saine, c'est-à-dire ne manifestant pas les symptômes de carence, et des branches où les feuilles étaient très malades. Les premières portaient peu de fruits, et ces fruits étaient relativement gros. Les secondes portaient une quantité surabondante de fruits qui, évidemment, étaient petits.

<sup>(3)</sup> P. Bout, Études de morphologie dynamique en Islande, Paris, 1953.

<sup>(\*)</sup> Assez proche est la notion de « Creeping différentiel », J. Malaurie, Bull. Ass. Géogr. Franç., 1949.

Le poids total des fruits des branches malades était beaucoup plus grand que le poids total des fruits des branches d'apparence saine. D'autre part, il existait sur certains rameaux des feuilles saines et des feuilles malades, les feuilles saines n'étant pas à proximité de fruits et les feuilles malades étant près des fruits

Nous avons donc pensé que parallèlement aux symptômes, devait exister une différence de teneur en potassium des feuilles malades et saines, soit qu'elles appartiennent à des branches portant des feuilles entièrement malades ou entièrement saines, soit qu'elles appartiennent à des branches mixtes. De plus, connaissant l'influence d'un excès de potassium sur la diminution de la teneur en magnésie des feuilles de pommiers, les travaux de Boynton (4) ayant montré que le potassium en excès chassait en quelque sorte la magnésie de la feuille vers le fruit, nous nous sommes demandés si, dans le cas présent de carence, la teneur en magnésie ne subissait pas de variation notable. Enfin, nous avons examiné la variation de composition en K, Mg et Ca des différentes parties de la pomme.

Le tableau ci-dessous donne les résultats d'analyse des échantillons de feuilles et de fruits homologués, prélevés sur de nombreuses branches de pommiers.

Teneurs exprimées en %

			de matière sèche			
			K <sub>2</sub> O.	MgO.	Rapport $\frac{K_2 O}{Mg O}$ .	Ca O.
	Branche	malade (avec symptômes)	0,24	0,97	0,25	2,53
Limbe.	>>	saine (sans symptômes)	0,57	0,64	0,89	3,23
	n	$ mixte \left\{ \begin{array}{l} malade \dots \\ sain \dots \end{array} \right $	0,21 0,41	0,92 0,74	0,23 0,55	2,85 2,86
Dánicomo	( »	malade	0,66	0,14	4,7	0,31
Péricarpe.	) »	saine	0,83	0,125	6,6	0,08
Mésocarpe.	) »	malade	0,85	0,07	12	0,12
	) »	saine	0,91	0,085	II	0,05
Pépins.	( »	malade	0,81	0,53	1,5	0,28
r epins.	) »	saine	1,14	0,70	1,6	0,33

De ce tableau, nous tirons les conclusions suivantes :

1° La teneur en potasse des limbes est très faible même lorsqu'ils n'extériorisent pas des signes de carence.

En effet, pour dix vergers différents du département des Côtes-du-Nord, il a été trouvé pour des feuilles de pommiers prélevées à la même époque des teneurs en  $K_2O$  % de matière sèche de : 0,40 à 0,80 pour des feuilles de pommiers manifestant les symptômes de carence en potasse; de 0,80 à 2,50 pour des feuilles de pommiers non carencés.

<sup>(1)</sup> Damon Boynton et A. B. Burreyl, Soil Science, 58, 1944, p. 441-454.

2º Les feuilles manifestant des symptômes de carence en potasse ont une teneur en potasse beaucoup plus faible et une teneur en magnésie beaucoup plus forte que celles ne présentant pas ces symptômes. Il est remarquable qu'une différence de symptômes de carence en potasse dans les feuilles des branches voisines d'un même arbre, ou mieux sur un même rameau, se traduise par des différences aussi nettes de la teneur en potasse et en magnésie;

3° La fructification et la différence de fructification entre branches et rameaux d'un même arbre ont créé une hétérogénéité de composition minérale de la feuille qui, dans le cas de déficience en potasse, se traduit par des déséquilibres considérables entre potasse et magnésie. Ceci montre encore le soin que l'on doit prendre dans les prélèvements de feuilles lorsque l'on fait des

études comparatives;

4° Le fruit manifeste une différence de composition moins forte en potasse et magnésie (il faut noter que le mésocarpe constitue pondéralement la presque totalité de la pomme) et que plus particulièrement le rapport potasse/magnésie varie très peu, alors qu'il est extrêmement variable pour la feuille. La différence de fructification a donc influé surtout sur la composition de la feuille en potasse et en magnésie sans que le fruit soit touché notablement;

5° Si les différentes parties du fruit ne manifestent pas entre elles une très grande différence de teneur en potasse, il n'en est pas de même pour la

magnésie et surtout la chaux.

Les pépins sont particulièrement riches en minéraux nutritifs ce qui ne saurait surprendre puisqu'il s'agit d'une graine, c'est-à-dire de l'élément de

reproduction.

C'est principalement la chaux qui varie dans le péricarpe et le mésocarpe du fruit en fonction de la différence de carence causée par la différence de fructi-fication. Dans le mésocarpe qui constitue pondéralement la majeure partie du fruit, il semblerait que la chaux vienne remédier à un déficit des autres bases : potasse et magnésie.

CHIMIE VÉGÉTALE. — Sur la présence d'acide malique dans les Algues marines.

Note de M. Paul Creac'h, transmise par M. Pierre Dangeard.

La présence d'acide malique, constituant normal des tissus des végétaux supérieurs, a été signalée également chez certaines Cryptogames (mousses, levures) et quelques bactéries.

Dans le cas particulier des Algues, Calvin et Benson (1) ont montré son existence chez *Chlorella* et *Scenedesmus*; Kylin (2) l'indique chez *Desmarestia viridis*.

<sup>(1)</sup> Science, 107, 1948, p. 476; Ibid., 109, 1949, p. 140.

<sup>(2)</sup> Förh. Kgl. Fysiograf. Sällsk. i Lund., 14, 1944, p. 1-13.

Il a donc paru intéressant de compléter ces dernières données par trop fragmentaires, en recherchant et dosant systématiquement l'acide malique dans les Algues marines.

Sitôt prélevées, celles-ci sont rincées, essorées et pesées. Une prise d'essai de 10 à 20 g selon le cas, est broyée dans un mixeur avec 100 cm³ HCl N à 2 % d'acide trichloracétique. On amène le volume total à 200 cm³, agite soigneusement, centrifuge et prélève 50 cm³ du liquide surnageant. A l'aide de NH4 OH, on alcalinise à pH 8,2-8,3. Certains ions qui pourraient gêner le dosage ultérieur précipitent alors : on les élimine par centrifugation.

Ensuite, selon la méthode de Peynaud (3), le liquide et les eaux de lavage du précipité sont additionnés de BaCl<sub>2</sub> et d'éthanol afin d'insolubiliser, entre autres, le malate de Ba. L'acide malique libéré, soumis à l'oxydation permanganique ménagée, produit de l'acétaldéhyde qui est entraîné par distillation. Sur 1 à 6 des 50 cm<sup>3</sup> de distillat recueilli, ce corps est dosé colorimétriquement par la méthode de Fromageot et Heitz (4).

Les résultats suivants sont exprimés en mg acide malique pour 100 g de tissu sec. A l'exception de celles marquées d'une (+), ramassées à Guéthary le 2 mars 1953, les autres algues ont été récoltées à Porspoder (Finistère) le 6 mars 1953. Chaque analyse concerne un échantillon moyen de quatre à cinq exemplaires.

$Chlorophyc\acute{e}es.$							
Ulva lactuca L	715	(+) Codium tomentosum Stack	22,5				
	Phéopi	hycées.					
Fucus platycarpus Thur.		Ascophyllum nodosum L.					
Thalle	564	Thalle	247				
Réceptacles mûrs	583	Réceptacles jeunes	192				
Fucus vesiculosus L.		Réceptacles mûrs	259				
Thalle of	554	Himanthalia elongata L. Setch.					
Thalle ♀	487	Réceptacles immatures	119				
Réceptacles mûrs &	312	Bifurcaria tuberculata Stack.	120				
Réceptacles mûrs ♀	269	Cystoseira fibrosa Ag	96				
Fucus serratus Le Jol.		(+) Cystoseira ericoides Ag	32				
Thalle of	376	Laminaria saccharina Lamx.					
Thalle Q	227	Stipe	237				
Réceptacles mûrs &	154	Base de la Fronde	146				
Réceptacles mûrs ♀	284	Laminaria digitata Lamx.					
		Stipe	247				
		Base de la Fronde	200				
Rhodophycées.							
(+) Pterocladia capillacea Born	49	Rhodymenia palmata Grev.	345				
Chondrus crispus Stack	687	(+) Halopytis incurvus Batt	88				
Gymnogongrus patens Ag	211						
Nota. — Lorsqu'aucune indication ne préc	ise le tis	su examiné, l'analyse concerne la totalité de	l'Algue.				

<sup>(3)</sup> Ann. Chim. Anal., 28, 1946, p. 127-135.

<sup>(4)</sup> Mikrochimica Acta, 3, 1938, p. 52-67.

Des résultats précédents, on peut conclure :

- 1º La présence d'acide malique a été notée dans tous les tissus des différentes Algues étudiées, à des taux variant de 22,5 à 715 mg pour 100 g de tissu sec chez les Chlorophycées, de 32 à 583 mg chez les Phéophycées et de 49 à 687 mg chez les Rhodophycées;
- 2° L'acide malique n'est pas uniformément réparti à l'intérieur des divers tissus d'une même Algue;
- 3° Enfin, tout comme dans le cas de l'acide citrique étudié par Creac'h (5), on n'a enregistré aucune relation d'une part, entre le pH des tissus frais, leur teneur en cendres, l'alcalinité de ces cendres et, d'autre part, leur pourcentage en acide malique.

CHIMIE AGRICOLE. — Sur l'évolution des phosphates calciques dans les conditions du sol. Note de MM. Ulrich Schoen, Georges Barbier et Stéphane Hénin, présentée par M. Albert Demolon.

Des phosphates calciques de rapport Ca/P compris entre 1 et 1,5, dont la solubilité initiale est largement supérieure à la concentration en phosphates des solutions des sols normaux, sont suceptibles de laisser, en sol alcalin, après dissolution partielle, un phosphate résiduel insoluble dans lesdites solutions phosphatées, en proportion d'autant plus grande que le rapport Ca/P du phosphate initial est plus élevé.

Dans une Note antérieure (¹), l'un de nous a indiqué que le phosphate bicalcique hydraté laisse un résidu phosphaté de moins en moins soluble au fur et à mesure qu'on le dissout dans une solution neutre d'un sel de calcium, par renouvellements successifs du solvant. Nous préciserons ici l'influence des conditions du milieu, notamment du pH, sur l'évolution de divers phosphates calciques :

1° d'un phosphate bicalcique hydraté, très pur (d'après son diagramme de rayons X, et d'après son rapport Ca/P = 1,00);

2° d'un phosphate bicalcique industriel partiellement anhydre;

3° d'un phosphate tricalcique hydraté impur (rapport Ca/P = 1, 40, contenant un peu de bicalcique hydraté, mais sans apatite, d'après le diagramme X).

Une petite quantité de chacun d'eux a été soumise à un lessivage lent et continu au moyen de solutions aqueuses renfermant déjà des ions phosphoriques et des ions Ca, à des concentrations du même ordre que celles des sols, et à divers pH. L'expérience a été poursuivie pendant plusieurs mois, jusqu'à dissolution complète du phosphate, ou jusqu'à l'obtention d'un résidu ne cédant plus de  $P_2O_3$  à la solution phosphatée utilisée. Nous avons employé quatre solutions, contenant toutes 0,19 mg  $P_2O_3$  par litre, avec en outre :

<sup>(5)</sup> Comptes rendus, 235, 1952, p. 1043.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 234, 1952, p. 659.

- a. CaSO, 0,015 N; pH 6,8;
- b. CaSO<sub>4</sub> 0,015 N + CaCO<sub>3</sub> à saturation; en équilibre avec l'atmosphère; pH 7,3;
  - c.  $CaSO_4$  0,015 N + NH<sub>4</sub>OH jusqu'à pH 8,2;
  - d. borate de Ca, 0,005 N en Ca; pH 8,2.
- 1º Le phosphate bicalcique hydraté s'est entièrement dissous à pH 6,8 ou 7,3. A pH 8,2, la concentration du percolat en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tend vers celle de la solution utilisée (0,19) avant que la totalité du phosphate ne soit dissoute, le résidu insoluble pouvant contenir 50 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de la prise d'essai; cependant, dans le cas d'une faible concentration en Ca (solution d) la dissolution a été presque totale.

## Phosphate bicalcique hydraté.

pH et nature des solutions	6,8(a).	7,3(b).	8,2(0).	8,2(d).	8,2(c).	8,2(d).
Prise d'essai en milligrammes de phos-						
phate		150	150		300	300
Durée de l'expérience en mois	2	2	2	2	4	4
Volume total percolé en litres	27	35	28	31	50	5o
$mgP_2O_5$ par litre de percolat $\left\{ \begin{array}{l} au \ d\'ebut  . \\ \grave{a} \ la \ fin \dots \end{array} \right.$	17,5	19,8	6, o	10,5	>>	))
à la fin	0,19	0,3	0,5	0,5	0,2	0,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dissous au total (%)	99, 5	98	69	95	51	93
Rapport $\frac{Ca}{P}$ du résidu	>>	, ,,,	>>	))	ı, 73	ı,5

Les diagrammes X des phosphates résiduels et d'échantillons prélevés en cours de dissolution n'ont révélé — outre le bicalcique hydraté — que des phosphates appartenant à la série tricalcique hydraté-hydroxyapatite.

Rappelons que les deux termes extrêmes de cette série ont des diagrammes X très voisins, mais peuvent être distingués après chauffage à 900°. Le tricalcique hydraté se transforme en  $\beta(PO_4)$  Ca<sub>3</sub>, qui présente un tout autre diagramme, tandis que l'hydroxyapatite conserve son diagramme initial. Les phosphates mixtes intermédiaires donnent une superposition des deux diagrammes.

A pH 7,3 l'échantillon prélevé après dissolution de 75 % de la prise d'essai est encore essentiellement du bicalcique hydraté, avec une faible proportion de tricalcique. A pH 8,2, en présence d'une solution SO<sub>4</sub>Cao,015 N(c), le bicalcique hydraté s'est transformé d'abord en tricalcique hydraté, puis en hydroxyapatite; le résidu insoluble de la plus forte prise d'essai (durée de l'expérience : 4 mois) est constitué essentiellement d'hydroxyapatite. A pH 8,2 et en présence du tampon au borate de Cao,005 N, le phosphate résiduel ne contient guère que du tricalcique hydraté (en accord avec une dissolution plus complète).

2° Les résultats obtenus avec le phosphate bicalcique industriel ne diffèrent pas essentiellement des précédents ; mais le bicalcique anhydre qu'il renferme,

dont l'hydratation est lente ( $^2$ ), se transforme moins rapidement en tricalcique hydraté-hydroxyapatite, et la quantité de  $P_2O_3$  cédée à un même volume de percolat est plus petite que dans le cas du bicalcique hydraté pur.

3º Pour le phosphate tricalcique, la concentration du percolat en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. initialement comprise entre 6 et 2 mg/l selon le pH, s'est abaissée à celle de la solution utilisée, alors que le résidu contenait encore 82,90, et 93 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de la prise d'essai, selon la nature (a, b ou c) de la solution. Le diagramme de rayons X du résidu obtenu à pH<sub>7</sub>,3, après chauffage à 900°, est celui de l'apatite sans tricalcique.

PÉDOLOGIE. — Influence de la fermentation des matières organiques sur la dynamique des éléments minéraux dans un sol en place.
Note M. René Bétrémieux, présentée par M. Albert Demolon.

Dans un Mémoire antérieur (¹) nous avons montré le rôle essentiel des phénomènes liés à la décomposition des matières organiques dans les processus d'évolution des sols : lessivage des éléments solubles, migration et précipitation de Fe et de Mn suivant les conditions d'oxydoréduction créées biologiquement dans le milieu.

Après étude *in vitro*, nous avons voulu reproduire ces processus dans les conditions du sol en place et, notamment étudier la précipitation de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le sous-sol. Pour cela, des cylindres d'aluminium de 14 cm de diamètre, enfoncés de 10 cm dans le sol délimitent des volumes de terre soumis à la percolation régulière de 100 cm³ par jour d'une solution de glucose à 6,75 % et de SO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> à 0,1 %. Dans ces conditions, la solution met 5 jours à traverser la terre du cylindre; elle peut donc fermenter avant de s'écouler dans le sous-sol non remanié. Après quelques mois de traitement les profils expérimentaux sont observés et analysés par couches. Nous décrirons deux de ces profils.

a. Le premier cylindre était rempli du sol de l'horizon A du limon de Versailles. A partir de 2 à 3 cm de profondeur, la terre présente de nombreuses cavités dues au travail de la faune hypogée attirée par le sucre.

L'effet chimique des fermentations est très marqué dans les 5 cm supérieurs du cylindre où le pH a baissé de plus de trois unités, 75 % de Ca échangeable ayant été lessivé. La teneur en Fe libre est passée de 7,9 $^{\circ}/_{\circ \circ}$  à 5,35. Cependant, dans cette masse très lessivée, on observe aussi la formation de dépôts de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de couleur rouille sur les parois de nombreuses cavités; gratté, l'un de ces dépôts titre  $36^{\circ}/_{\circ \circ}$  en Fe.

<sup>(2)</sup> P. Jolibois, H. Burgevin, G. Guyon et A. Boulle, Comptes rendus, 201, 1935, p. 1420.

<sup>(1)</sup> Ann. I. N. R. A., série A, Ann. Agron., 1951, p. 193-295.

Sur les 2 cm inférieurs du cylindre, on note un dépôt diffus de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous la forme d'une bande horizontale bien visible qui se prolonge un peu au-dessous du cylindre. La teneur en Fe libre est cependant passée de 7,9 à 7,5°/00, mais Fe soluble dans SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N s'est accru de 1,3 à 3,1°/00. On peut conclure qu'il y a eu mise en solution de 1/3 environ du fer initial de la terre du cylindre dont une partie reprécipite sous forme d'oxyde plus soluble dans la couche inférieure. On observe également des plages, très localisées et réparties au voisinage des galeries d'animaux, montrant des signes d'actions réductrices. Le plus souvent elles sont associées à de petites taches de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nouvellement précipité, même très au-dessous du cylindre.

b. Le second cylindre était remplie du sol de l'horizon B légèrement calcaire. La teinte du gley, nette et uniforme, s'est développée sur les 2-3 cm supérieurs. Au-dessous elle n'apparaît qu'irrégulièrement en taches moins colorées réparties notamment en auréoles autour des galeries de vers moins nombreuses que dans le cas précédent.

Des dépôts de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne sont visibles que sur les parois des galeries et de quelques cavités. La décalcification et le lessivage sont très accentués dans le cylindre; le pH a baissé d'une unité et le taux de Fe libre de 15 % dans la couche o — 3 cm. Mais dès les premiers centimètres au-dessous du cylindre, milieu moins compact et plus aéré, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CO<sub>3</sub>Ca précipitent. Dans le premier centimètre, Fe soluble dans SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N a augmenté de 35 % et le taux de CO<sub>3</sub>Ca est passé de 0,4 à 5,4°/<sub>00</sub>.

c. Des expériences semblables ont été faites en remplaçant le glucose par 10 % de luzerne pulvérisée mélangée à la terre du cylindre (horizon A) qui reçoit alors, par jour, 100 cm³ d'eau ou d'une solution d'urée à 0,5 %. En général, à la partie inférieure du mélange, on observe une grande cavité qui s'étend à peu près sur toute la largeur du cylindre; la partie supérieure s'est sensiblement enfoncée. Ceci résulte de l'activité intense de la faune et, notamment, de la consommation des fines particules de luzerne qui rendaient le milieu initial beaucoup moins dense que la terre. On décèle ici encore une mobilisation des éléments qui, légère pour Fe, est plus marquée pour Mn; ce dernier élément est devenu nettement plus soluble à la fin de l'expérience. Au-dessous du cylindre on observe de nombreuses galeries d'animaux mais il n'y a pas de modifications chimiques sensibles.

Ces expériences confirment le rôle déjà attribué à la vie microbienne dans la dynamique des principaux éléments du sol. Elles montrent que la précipitation de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est facile dans un milieu bien drainé et qu'il n'y a pas obligatoirement séparation nette entre zones de réduction et d'oxydation dans le sol en place. Elles attirent en outre l'attention sur le rôle de la faune qui, en creusant des galeries, modifie la circulation des solutions et de l'air dans le sous-sol et, par suite, la localisation des phénomènes d'oxydo-réduction.

Ces faits montrent l'importance du facteur zoologique dans la pédogénèse.

PHYSIOLOGIE. — Recherches chronaximétriques sur la crise audiogène du Rat et de la Souris. Note de MM. René-Guy Busnel, Paul Chauchard, et M<sup>mc</sup> Henriette Mazoué, transmise par M. Robert Courrier.

De nombreuses recherches surtout américaines, poursuivies en France par l'école marseillaise de Morin, Caïn et J. Mercier, ont établi que l'audition de sons aigus ou d'ultrasons de basse fréquence pouvait provoquer chez divers Rongeurs, et notamment le Rat et la Souris, des crises convulsives qualifiées d'audiogènes. Tous les sujets ne sont pas également sensibles et Frings a pu en faire, chez la Souris, l'analyse génétique, aboutissant à la production de races très sensibles, peu sensibles ou même insensibles (¹).

Dans le cadre de nos recherches sur l'action nerveuse des ultrasons, nous avons soumis des rats et des souris, celles-ci appartenant à diverses lignées de Frings, à une sirène (type Levavasseur) émettant sur 10 kHz avec une puissance de 110 db au niveau de l'animal, celui-ci étant placé dans une petite cage à une distance de 10 cm de la source. La durée de l'émission était en général de 1 à 2 mn. Les chronaxies nerveuses motrices tant périphériques que corticales d'extension et de flexion des orteils étaient mesurées par notre technique habituelle percutanée d'une part avant le son, d'autre part tout de suite après et les chiffres suivis jusqu'au retour à la normale. Cliniquement, nous avons obtenu, suivant le sujet ou le jour, tous les intermédiaires entre l'insensibilité apparente et la grande crise clonique (stupeur, course, crise purement tonique).

Dans tous les cas, sauf chez quelques individus insensibles cliniquement, nous avons observé la même évolution chronaxique. Dans un premier stade de choc, il y a simplement disparition de l'influence des centres sur les chronaxies périphériques (les chiffres des antagonistes partant des valeurs normales en capacités : 20 et 40 nF s'égalisent autour de 50 nF) sans variation des chronaxies corticales.

Très rapidement, alors que les chronaxies corticales s'abaissent légèrement (de 50 à 20 au plus), les chronaxies périphériques s'effondrent atteignant des valeurs inférieures à 10. L'ampleur du phénomène et surtout sa durée varient considérablement d'un sujet à l'autre, mais l'action est toujours moindre chez les sujets en apparence insensibles (retour en 10 à 30 mn) et plus forte chez ceux qui ont fait une crise et d'autant plus que cette crise était plus intense (retour en 2 à 3 h). La chronaximétrie révèle que la plupart des sujets cliniquement insensibles sont cependant atteints de signes nerveux latents analogues à ceux des sujets qui ont

<sup>(1)</sup> Caïn, Thèse de Sciences, Marseille, 1952; Mercier, ibid., 1953; et H. Frings, J. Mammalogy, 33, 1952, p. 80.

fait des crises, mais moins intenses; c'est ce que nous avait déjà montré l'étude d'autres types d'actions convulsivantes (insuline, cardiazol, électrochoc) (²); cependant certaines souris insensibles n'ont pas eu leurs chronaxies modifiées. La sensibilité d'un sujet est souvent variable d'un jour à l'autre et souvent en fonction des traitements sonores auxquels il a été soumis.

Comme dans les autres crises épileptoïdes que nous venons de nommer, la diminution des chronaxies périphériques subsiste sur l'animal anesthésié (éther) : elle dépend de l'entrée en jeu de centres inférieurs au centre mésencéphalique de la subordination que l'anesthésie met hors de jeu. Mais une grande différence apparaît entre ces crises et la crise audiogène : à aucun moment les chronaxies corticales n'y augmentent comme c'était le cas dans toutes ces crises, au contraire, elles diminuent; au lieu d'une action type coma convulsivant, nous avons une excitation corticale moindre toutefois que l'excitation périphérique. Ceci s'accorde parfaitement avec les observations électroencéphalographiques de l'école de Marseille qui n'ont pas montré dans la crise audiogène l'aspect caractéristique des crises convulsives.

Ajoutons que l'origine réflexe auditive des troubles est attestée par la persistance de la diminution des chronaxies périphériques sur l'animal soumis, anesthésié, à la sirène, tandis qu'aucun effet n'est plus obtenu après section médullaire. Rappelons aussi que sous l'effet d'un son de 1000 Hz prolongé, Grandpierre et Lemaire avaient également obtenu chez le Chien (3) une diminution des chronaxies motrices.

En résumé, nos recherches, mettant en évidence les perturbations nerveuses qui se manifestent même en dehors de tout signe clinique, confirment les caractères propres des crises audiogènes avec leur grande variabilité individuelle et leur état d'excitation corticale qui les oppose aux autres crises convulsives (insuline, cardiazol, électrochoc), où l'écorce est inhibée.

NUTRITION. — Sur la signification et l'étendue des facultés anabolisantes des femelles gestantes. Note (\*) de M. Pierre Rombauts, M<sup>ile</sup> Geneviève Bourdel et M. Raymond Jacquot, présentée par M. Robert Courrier.

Même si on limite le taux d'ingestion des protides, la gestation détermine toujours chez la Rate une élévation de la rétention azotée. Les facultés anabolisantes des femelles gestantes se traduisent ainsi par une meilleure utilisation de la ration.

 $<sup>(^{2})</sup>$  P. Chauchard, Presse médicale, 1945, nº 34, p. 454 et Rev. de Patho. comp., 46, 1946, p. 51.

<sup>(3)</sup> Grognot, La médecine aéronautique, 2, 1947, p. 327.

<sup>(\*)</sup> Séance du 31 mai 1954.

Nous avons précédemment mis en évidence les facultés anabolisantes de la rate gestante qui, largement ravitaillée, est capable de retenir beaucoup plus de matériaux que n'en exige la construction des fœtus et de leurs annexes (¹). L'objet du présent travail est de préciser la signification de la rétention azotée en étudiant dans quelle mesure elle est influencée par le niveau nutritionnel des mères. L'expérience porte sur 24 rattes âgées de six mois et consiste essentiellement dans la détermination des bilans azotés.

Prépériode. — Elle dure 74 jours pendant lesquels tous les animaux sont placés à un régime complet à 20 % de protides (caséine supplémentée en cystine). Bien qu'à partir du huitième jour les poids se maintiennent stationnaires (200 ± 2 g), le bilan azoté demeure nettement positif oscillant autour de 15 %. On voit à nouveau que l'équilibre pondéral du rat adulte n'entraîne pas obligatoirement l'équilibre azoté. Après quoi, les animaux sont répartis en cinq lots :

A. Niveau protidique élevé. — Femelles gestantes placées à un régime à 20 % de protides et mangeant ad libitum; soit une ingestion moyenne de 352 mg d'azote par sujet et par jour (lot 1).

B. Niveau protidique ajusté. — Femelles recevant un large apport énergétique, minéral et vitaminique sous forme d'une ration protéiprive allouée ad libitum. Par contre, l'apport protidique est limité: il est offert à part et correspond au taux de l'entretien (100 mg d'azote par jour) augmenté d'un supplément correspondant au double des quantités d'azote déposées dans l'utérus (fœtus et placenta). Ce supplément, qui atteint 800mg d'azote pour la gestation entière, est distribué en quantités croissantes selon l'évolution pondérale de l'utérus: 67 mg du 5° au 8° jour, puis 112, 263 et enfin 358 mg du 17° au 20° jour. Les femelles gestantes ainsi alimentées constituent le lot 2, les non gestantes le lot 3.

C. Niveau protidique bas. — L'apport protidique est celui de l'entretien, soit 100 mg d'azote par sujet et par jour. Les femelles gestantes ainsi alimentées constituent le lot 4, les non gestantes le lot 5.

INGESTA. — Le taux d'ingestion du régime protéiprive est de même ordre chez les lots 2 (gestantes) et 3 (témoins), soit environ : 5,7 g secs par rat et par jour. Il augmente chez le lot 4 (gestantes) et atteint 9,2 g secs. Dans tous ces lots on observe un choix spontané en faveur du régime protidique alloué à part. La faim d'azote est particulièrement intense chez les gestantes.

Poids vifs. — Les témoins (lots 3 et 5) demeurent en palier de poids alors que toutes les gestantes accusent un gain pondéral propre. A la

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 236, 1953, p. 2543.

parturition on note par rapport aux poids initiaux les gains suivants : 40 % pour le lot 1, 25 % pour le lot 2, et 19 % pour le lot 4.

BILANS AZOTÉS. — Le brusque changement du régime de la prépériode (20 % de protides) aux rations restreintes en azote entraîne un bilan négatif pendant 4 jours. Puis le bilan redevient positif chez tous les animaux, mais les gestantes retiennent beaucoup plus d'azote comme le montrent les chiffres suivants :

Niveau protidique Élevé.		Aju	sté.	Bas.		
Lots	1	2	3	4	5	
	(gestantes)	(gestantes)	(témoins)	(gestantes)	(témoins)	
Périodes	N	7	N	N	N	
(jours).	retenu.	retenu.	retenu.	retenu.	retenu.	
1-4	+ 214	48	<b>—</b> 73	63	-82	
5-8	+ 255	-t- 74	+ 49	+ 57	-24	
9-12	+ 300	-+141	+ 67	-⊢ 81	+36	
13-16	+ 369	+310	+128	+ 99	+14	
17-20	. + 613	+299	+131	+148	+22	
Total (mg)	+1751	+676	+302	+295	-37	

Ainsi, même avec une sévère restriction protidique, la gestation s'accompagne toujours d'une rétention azotée fortement positive. Le fait est particulièrement significatif si l'on compare les deux lots placés au niveau de l'entretient azoté : le lot 5 témoin est pratiquement en équilibre azoté alors que les gestantes du lot 4 accusent une rétention élevée.

La gestation permet donc une meilleure utilisation de la ration, même si celle-ci est incapable de satisfaire au besoin de construction des fœtus. En effet, le lot 4 a retenu moins d'azote qu'il n'en a été déposé dans l'utérus:

	Lots.			
	l.	2.	4.	
N des fœtus et annexes (mg)	494	455	499	
N retenu pendant la gestation (mg)	1751	676	295	

C'est également la preuve que la mère peut construire son enfant avec ses propres protides tissulaires, du moins partiellement. Il est extraordinaire que cet emprunt ne se manifeste pas par des bilans azotés négatifs.
Les facultés anabolisantes des femelles gestantes sont donc très étendues et permettent la meilleure utilisation de rations déficitaires. La question se pose de savoir si elles correspondent à une action directe sur l'anabolisme protidique ou à un phénomène secondaire dû à une modification des dépenses énergétiques.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Étude chromatographique des polyosides du lait de Femme. Note de MM. MICHEL POLONOVSKI et JEAN MONTREUIL, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La chromatographie sur papier permet de fractionner le « gynolactose » du lait de Femme en une série de polyosides constitués essentiellement, en proportions variées, de galactose, glucose, fucose et acétylglucosamine.

Les travaux de Polonovski et Lespagnol (¹) ont montré qu'il existait dans le lait de Femme, à côté du lactose, un autre diholoside réducteur, l'allolactose, et un glucide de structure indéterminée, le gynolactose. Devant l'impossibilité de préciser les critères de pureté du gynolactose, ces auteurs avaient été amenés par la suite à le considérer comme un mélange de substances glucidiques. Nous avons repris la question en appliquant la technique de chromatographie sur papier aux différentes fractions, séparées par cristallisation dans le méthanol, des glucides totaux du lait de Femme. La purification de la fraction contenant l'allolactose n'a pas encore été poussée assez loin pour que nous puissions identifier ce diholoside chromatographiquement. Au contraire, l'analyse du gynolactose a confirmé sa complexité : nous n'avons pas isolé moins de 14 polyosides (Tableau), dont nous avons entrepris l'étude systématique.

Le lait de femme, déprotéinisé par l'addition de 8 volumes d'alcool absolu, délipidé par l'éther ou l'éther de pétrole, est évaporé à siccité. Le résidu glucidique est repris par le méthanol bouillant. Le lactose, peu soluble, est ainsi éliminé en majeure partie. Le mélange des polyosides, qui sont assez peu solubles dans le méthanol, est recueilli au cours des recristallisations (²). Il est ensuite soumis à la technique d'analyse chromatographique séparative sur papier Whatman nº 3, en utilisant les mélanges-solvants suivants : a. solvant 1: pyridine, acétate d'éthyle, eau (1:2:2), le passage de ce système-solvant étant prolongé pendant 4 ou 5 jours; b. solvant 2: phénol, isopropanol, acide formique, eau (85:5:10:100); c. solvant 3: n-butanol, éthanol, eau, ammoniaque (40:10:49:1). Ce dernier mélange-solvant est employé pour la séparation des N-benzyl-glycosylamines obtenues suivant le mode opératoire de R. J. Bayly et E. J. Bourne (³). D'autre part, l'application de la technique de Whistler et Durso (séparation sur colonne de charbon-Celite et élution des glucides par l'éthanol à différentes concentrations (³) nous a permis d'obtenir des quantités appréciables de certains polyosides.

Les hydrolysats chlorhydriques ou sulfuriques des polyosides sont purifiés par passage sur une colonne de résine à échange d'anions (Deacidite 200) et séparés chromatographi-

<sup>(1)</sup> A. LESPAGNOL, Les glucides du lait de Femme. Thèse Pharm. Sup., Lille, 1930.

<sup>(2)</sup> M. Polonovski et A. Lespacnol, Bull. Soc. Chim. Biol., 15, 1933, p. 320.

<sup>(2)</sup> M. A. Lespagnol a bien voulu effectuer les fractionnements par cristallisation dans divers solvants; l'exposé détaillé de ces expériences ne peut trouver place dans cette Note.

<sup>(3)</sup> Nature, 171, 1953, p. 385.

<sup>(4)</sup> R. L. Whistler et D. F. Durso, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1950, p. 677.

quement dans les systèmes-solvants: n-butanol, acide acétique, eau (4:1:5) et pyridine, acétate d'éthyle, eau (1:2:2). Le dosage des oses ainsi caractérisés est réalisé à l'aide d'une technique précédemment décrite (5). Le comportement chromatographique des polyosides, ainsi que les proportions relatives des constituants de certains d'entre eux sont rassemblés dans le tableau ci-contre.

	Rg	Proportions moléculaires des constituants.					
Désignation des holosides.	(par rapport au lactose) solvant 1.	Galactose.	Glucose.	Fucose.	Acétyl- glucosamine.		
1 (*)	. 1	I	I	-	_		
$2\mathrm{A}(^{\star\star})$	. 0,70	1	1	1	-		
2 B (**)	. 0,70	1	1	1	engra.		
3	. 0,55	_	-	-	_		
4	. 0,49	_			policipa		
5	. 0,46	1	1	2	e-ra		
6	. 0,38	2	1		I		
7	. 0,32	_	min	-			
8	. 0,26	2	I	2	I		
9	. 0,20	2	1	I	?		
10	. 0,14	-	_	_	_		
11	. 0,11	3	I	2	ı ou 2		
12	. 0,07	-	-	-			
13	. 0,04	-			aton		
14	. 0,02	timps	-	hamph	-		

<sup>(\*) 1</sup> correspond au lactose.

Tous ces polyosides, que l'on ne trouve pas dans le lait de Vache, existent dans le lait de Femme à des taux qui sont loin d'être négligeables. L'analyse chromatographique directe, sans fractionnement préalable, des glucides du lait de Femme purifiés selon la technique décrite par J. Montreuil et P. Boulanger (6) met en évidence, outre le lactose et des traces de glucose et de glucosamine et de méso-inositol, une série de polyosides dont les taches sont très nettement visibles et dont le nombre et le taux vont croissant du 1er au 7e jour après la naissance. Nous pouvons rapprocher nos résultats de ceux de Kuhn et coll. (7); parmi les polyosides que nous avons caractérisés, certains sont, selon toute vraisemblance, identiques aux facteurs de croissance de Lactobacillus bifidus, mis en évidence par Kuhn dans le lait de Femme. On peut d'autre part se demander si l'on n'a pas aussi affaire à des produits intermédiaires du métabolisme des glycoprotéides, dont nous avons pu déceler la présence dans le lait de Femme et dont la constitution reste à préciser.

<sup>(\*\*) 2</sup>A et 2B sont séparés dans le solvant 2; ce sont des triholosides.

<sup>(5)</sup> J. Montreuil, Bull. Soc. Chim. Biol., 31, 1949, p. 1639.

<sup>(6)</sup> Comptes rendus, 236, 1953, p. 337.

<sup>(7)</sup> A. Gauhe, P. György, J. R. E. Hoover, R. Kuhn, C. S. Rose, H. Ruelius et F. Zilliken, Arch. Bioch. Bioph., 48, 1954, p. 214.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Recherches sur la libération des acides aminés au cours de l'affinage des camemberts de Normandie. Note de MM. Jean Jacquet et Jean Lenoir, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans une Note précédente (¹), nous avons suivi la maturation des camemberts, en séparant les différentes formes de l'azote. Nous y avons signalé, entre autres phénomènes, la formation progressive et régulièrement croissante d'azote aminé. Il nous a paru intéressant de savoir si cette fraction ne faisait qu'augmenter sans se modifier ou si la maturation se caractérisait par la libération, à partir de molécules plus volumineuses, d'acides aminés divers.

Sans vouloir résoudre le problème fort complexe de l'arome des fromages où interviennent de très nombreux autres facteurs (eau, sel, acides gras, polypeptides, flore et enzymes microbiens, etc.) et qui a fait l'objet de communications récentes (2), nous avons pensé apporter aussi quelques éléments préliminaires sur cette question très discutée. C'est ainsi que T. Storgärds et M. Hietaranta (3) attribuent un rôle gustatif important aux acides glutamique et aspartique pour le fromage Emmenthal, tandis que A. Virtanen et M. Kreula (4) mettent en cause la proline. D. Richard et J. Garey (5), W. Harper et A. Swanson (6) ont noté un accroissement considérable de l'acide glutamique au cours de la maturation du Cheddar. Kosikowsky (\*), par chromatographie sur papier, en a séparé différents acides aminés, les uns très abondants, les autres en faible quantité. Enfin, P. Simonart et J. Mayaudon (8) trouvent un équipement différent entre les fromages à pâte dure et ceux à pâte molle. Cependant, T. Storgärds et B. Lindqvist (9), dans un travail ultérieur, ont trouvé partout les mêmes acides aminés, ce qui enlève, si le fait est confirmé, beaucoup d'importance à leur rôle aromatique.

Selon les recommandations de Mulder et de A. Camus (10), nous avons entrepris cette recherche sur de véritables Camemberts de Normandie, de bonne saveur et absolument typiques. Nous avons procédé à une séparation

<sup>(1)</sup> J. JACQUET et J. LENOIR, Comptes rendus, 238, 1954, p. 2201.

<sup>(2)</sup> W. Pette, C. R. XIIIe Cong. Int. Lait. La Haye, 2, 1953, p. 557-564.

<sup>(3)</sup> C. R. XIIe Cong. Int. Lait. Stockholm, 2, 1949, p. 227.

<sup>(1)</sup> Meij. Aikak, 10, 1948, p. 13.

<sup>(\*)</sup> Proc. Soc. Am. Bact., 1949, p. 42.

<sup>(6)</sup> C. R. XIIe Cong. Int. Lait. Stockholm, 2, 1949, p. 147.

<sup>(7)</sup> J. of Dairy Sc., 34, 1951, p. 228-235.

<sup>(\*)</sup> Neth. Milk an Dairy J., 6, 1952, p. 1.

<sup>(°)</sup> C. R. XIII. Cong. Inter. Lait. La Haye, 2, 1953, p. 607-609.

<sup>(</sup>  $^{10})$  C. R. XIIIe Cong. Inter. Lait. La Haye, 4, 1953, p. 247.

par chromatographie sur papier bidimensionnelle (butanol acétique puis phénol ammoniacal) par voie descendante.

La révélation a été opérée à la ninhydrine qui laisse inaperçu le tryptophane.

Nos résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous, où le taux de chaque acide a été estimé par un nombre plus ou moins grand de croix. Notons que les quantités minimums révélables par ce procédé varient avec la substance considérée.

On ne pourra donc se faire une idée de la teneur relative qu'en confrontant l'appréciation de l'importance et de l'intensité de chaque tache avec la dose minimum détectable correspondante.

		Temps	Quantité minimum détectable en γ			
Acides aminés libres.	2 jours.	10 jours.	18 jours.	23 jours.	31 jours.	pour 30 $m/m_3$ .
Acide glutamique	土	- -	+++	++++	++++	0,1
Acide aspartique	土		+	++	+-+-	0,2
Leucine	$\pm$	++	+++	++++	++++	0,25
Valine		+	++	++++	+++	0,15
Alanine			++	+++	+++	0,06
Glutamine			++	+++	+++	0,4
Histidine		土	++	+++	+++	7,5
Lysine			++	+++	+++	1,5
Arginine		+	++		+++	4,0
Tyrosine			- -		. ++	1,0
Proline			+	+ +	+ +-	deres
Oxyproline			-	++		1,0
Méthionine			+	++	++	0,5
Phénylalanine				1 ~;	i	1,25

L'affinage du camembert se caractérise par une caséolyse que nous avons précédemment décrite (¹), au cours de laquelle, entre autres faits, des acides aminés sont libérés en quantité et nombre croissants. Ils ne sont, cependant, guère décelables (sauf pour l'acide glutamique, l'acide aspartique et la leucine) et alors à l'état de traces, avant le 10° jour après le moulage. A cette date, on en trouve seulement 9. Le nombre total atteint 17 en tenant compte du tryptophane et des acides  $\alpha$  et  $\gamma$  amino-butyriques constatés dans d'autres essais. Ils sont déjà libérés au 18° jour, période où la caséolyse devient nette et où l'ammoniaque est apparu; la quantité seule de ces acides variera ensuite. De nouvelles recherches comparatives indiqueront, d'une part, si cette liste est définitive et, d'autre part, quel rôle il faut attribuer à l'ensemble ou à certains dans le développement du goût qui apparaît au cours de la maturation.

BACTÉRIOLOGIE. — Inhibition sélective de la biosynthèse d'un enzyme bactérien par la pénicilline. Note (\*) de M<sup>me</sup> Françoise Gros-Doulcet et M. François Gros, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans une culture de *Stuphylococcus aureus*, la pénicilline inhibe la synthèse du système enzymatique oxydant la guanosine, bien avant que la synthèse des constituants, protéines, acides nucléiques, ne soit aflectée. Cette inhibition paraît donc avoir un caractère sélectif. Ce fait appuie les hypothèses déjà émises sur l'arrêt sélectif de la biogénèse de certains enzymes par les antibiotiques.

La nature des effets exercés par la pénicilline sur les bactéries dépend essentiellement de leur état physiologique. Seules les bactéries traitées pendant la croissance subissent une lyse ou une diminution de viabilité, l'antibiotique épargnant les activités métaboliques des cellules non proliférantes.

Pour expliquer ce comportement, on pouvait supposer qu'au lieu d'inhiber l'activité d'un système enzymatique, l'antibiotique en empêchait sélectivement la biosynthèse. Ainsi la croissance, en tant que facteur de synthèses protidiques devenait condition essentielle de l'effet inhibiteur. Ce schéma a été proposé récemment pour certains antibiotiques par H. Cohn et J. Monod (¹), qui ont mis en lumière divers mécanismes d'inhibition sélectifs dans la biosynthèse d'enzymes bactériens (²), (³). Gale, récemment, envisage aussi l'éventualité d'un arrêt sélectif dans la biogénèse de certains enzymes chez les bactéries traitées par la pénicilline (⁴).

Le système que nous avons étudié, intervient dans le catabolisme des nucléosides. On sait, en effet, que la pénicilline réduit les activités oxydatives et hydrolytiques de certaines bactéries, à l'égard des ribonucléosides (\*), avant de modifier le taux de synthèses des protéines ou des acides nucléiques. Dans une culture de Staphylococcus aureus (souche Oxford), en phase exponentielle, on introduit de la pénicilline (0,7 U. O./ml), quand la concentration en azote protéique bactérien par millilitre atteint sensiblement 30 µg. Sur des échantillons prélevés à divers instants, et refroidis, on détermine (\*) la teneur en azote protéique par millilitre; puis l'on mesure avec l'appareil de Warburg après un lavage préalable à l'eau distillée, l'activité oxydative des bactéries à l'égard de la guanosine (suspension de germes provenant de 10 ml de culture,

<sup>(\*)</sup> Séance du 24 mai 1954.

<sup>(1)</sup> M. Cohn et J. Monod, Adaptation in microorganisms, Cambridge University Press, 1953, p. 132.

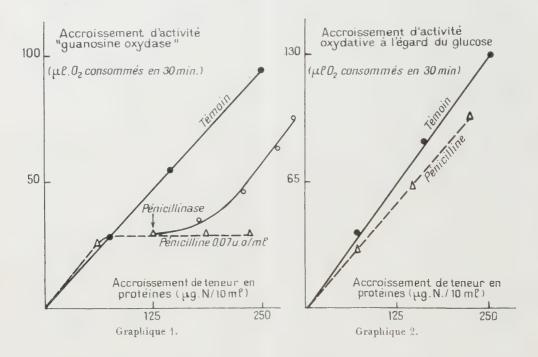
<sup>(2)</sup> J. Monod et G. Cohen-Bazire, Comptes rendus, 236, 1953, p. 417.

<sup>(</sup>  $^{\rm 3})$  J. Monod et G. Cohen-Bazire, Comptes rendus, 236, 1953, p. 530.

<sup>(\*)</sup> E. F. Gale, Advances in Protein Chemistry, t. 8, 1953.

 $<sup>(\</sup>mbox{\ensuremath{^5}})$  F. Gros et M. Macheboruf, Symposium of growth inhibition and chemotherapy, Rome, 1953, p. 38.

o,5 ml; substrat, 10 µM; tampon de phosphates M/10, pH 7,2, 0,5 ml; volume total, 2 ml; température 37°C). Des mesures parallèles sont réalisées dans une série témoin. En absence d'antibiotique, l'accroissement de teneur en protéines bactériennes est sensiblement 80 % après 60 minutes. Durant cette période, la synthèse de ces constituants est très peu affectée par la pénicilline. On n'observe généralement de ralentissement appréciable qu'à partir de la 80° minute.



Chez les témoins (graphique n° 1), la synthèse du système assurant l'oxydation de la guanosine (ou pour abréger « guanosine-oxydase ») évolue avec un taux constant pendant la phase de divisions exponentielles (l'activité correspond à la quantité d'oxygène consommée après 30 mn dans les conditions décrites). En présence de pénicilline, une certaine croissance doit s'effectuer avant d'observer l'effet inhibiteur caractéristique sur la biosynthèse du système.

Le taux différentiel de synthèse décroît alors brusquement et devient nul; néanmoins, l'activité spécifique par unité de volume demeure constante dans les limites de l'expérience. Seule la synthèse de la « guanosine-oxydase » (et non son activité) est inhibée. A titre comparatif, nous avons étudié l'influence de la pénicilline sur la synthèse du système assurant l'oxydation du glucose : (graphique n° 2). L'inhibition observée est ici négligeable. D'après certaines données antérieures, la pénicilline ne modifie pas non plus le taux de synthèse de diverses phosphomonostérases dans des conditions où la néoformation de la

« guanosine-oxydase » est empêchée (6). Les effets exercés par l'antibiotique dans la synthèse de ce système ont donc un caractère apparemment sélectif. Précisons qu'il s'agit d'effets essentiellement réversibles, en présence de pénicillinase (graphique n° 1). La restauration d'activité n'est cependant pas immédiate comme après un simple effet d'inactivation. Elle a lieu de façon progressive, avec une vitesse initiale inférieure à celle des synthèses protéiques. Cette cinétique exclut également l'hypothèse d'une simple inhibition préalable de l'activité enzymatique.

Certaines de ces conclusions ont pu être étendues à un autre organisme, Escherichia coli. Ici, encore, l'antibiotique ( $3o \mu g/ml$ ) n'influe sur l'activité « guanosine oxydase » que lorsqu'il est ajouté pendant une phase de synthèse active de ce système. Au contraire, si l'on empêche la néoformation de celui-ci, par addition de 5-méthyltryptophane ( $10^{-4}$  M), l'activité enzymatique existant à ce stade, et sur laquelle l'analogue antagoniste est sans effets n'est pas modifiée par la pénicilline, même après une longue durée. Ajoutons du l-(+)-tryptophane ( $5.10^{-4}$  M) la synthèse des protides reprend immédiatement et l'on perçoit, à nouveau, après une certaine latence, une forte diminution dans l'activité oxydative spécifique des bactéries.

La séance est levée à 15 h 45 m.

L.B.

<sup>(6)</sup> F. Gros, M. Beljanski et M. Macheboeuf, Bull. Soc. chim. biol., 33, 1951, p. 1696.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## Ouvrages reçus pendant les séances de mai 1954.

La physique du globe à Madagascar, par le R. P. Charles Poisson. Extrait du Bulletin de l'Académie malgache. Numéro spécial du cinquantenaire. Tananarive, Imprimerie officielle, 1954; 1 fasc. 27,5 cm.

Compte rendu du IV° Congrès de la Société européenne d'hématologie, par MICHEL SAINT-PAUL. Extrait de La revue de pathologie générale et comparée, nº 65½. Janvier 1954. Paris, Pacomby, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Les groupes sanguins chez les Basques et chez certaines populations méditerranéennes et Les groupes sanguins des populations du bassin méditerranéen, par A. Evquem et Michel Saint-Paul. Extraits de La gazette médicale du pays basque; 1 fasc. 24,5 cm.

Les hommes contre l'ignorance, publié par l'U. N. E. S. C. O. Paris, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale (I.R.S.A.C.). Quatrième rapport annuel 1951. Bruxelles, Imprimerie M. Hayez, 1954; 1 vol. 25 cm.

Il concetto di interazione in Sinfenologia, par A. Marcello. Estratto dagli Atti dell' Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti. Anno accademio 1952-53, tomo CXI, classe di scienze matem. e naturali. Venezia, Officine grafiche Carlo Ferrari, 1953, 1 fasc. 24 cm.

Accademia italiana di scienze forestali. *La nuova fenologia*, par Alessandro Marcello. Firenze, Tipografia Bruno Coppini, 1954; 1 fasc. 26,5 cm.

Publikace pražské státni hvězdarny. Č. 11. Briefe Franz Xaver freiherrn von Zach, direktors der Herzoglichen sternwarte am Gotha-Seeberg und seines nachfolgers Bernhards von Lindenau von 1791-1816 an P. Martin Alois David Adjunkt und Direktor der Königlich prager Sternwarte, von Отто Seydl. Prag, Prometheus, 1938; 1 vol. 24 cm.

Travaux de la deuxième délibération sur des questions de cosmogonie, 19-22 mai 1952. Moscou, Académie des sciences, 1953; 1 fasc. 23 cm.

Documentação sobre o arroz. Lista mundial, Preliminar de Organismos e Periodicos. Lisboa, Comissão reguladora do comercio de Arroz, Biblioteca, 1954; 1 fascicule polygraphié 27 cm.

Reports of the swedish deep-sea expedition. Vol. VII. Sediment cores from the north atlantic ocean. No 1. North atlantic foraminifera, by Fred B. Phleger, Frances L. Parker and Jean F. Peirson. Göteborg, Elanders boktryckeri aktiebolag, 1953; 1 fasc. 30 cm.

Comité permanent d'organisation des congrès internationaux du progrès scientifique et technique. *Mémorial du progrès scientifique et technique* 1954. Paris, Imprimerie nationale, 1954; 1 fasc. 32 cm.

Union internationale de chimie pure et appliquée. Comptes rendus de la dix-septième conférence, Stockholm, 29 juillet-4 août 1953. Publication honorée d'une subvention de l'U.N.E.S.C.O. Paris, Au siège de l'Union, 1954; 1 fasc. 27 cm.

Numerical Tables of nuclear physics. *Tables numériques de physique nucléaire*, par Charles-Noël Martin. Préface de Louis de Broglie. Textes français-anglais. Paris, Gauthier-Villars, 1954; i vol. 24 cm.

Analyse de quelques tendances de l'évolutionnisme contemporain, par Albert Vandel. Extrait de La Revue scientifique, nº 3309, janvier-mars 1951. Fasc. 1. Paris, Les Éditions de la Revue scientifique, s. d.; 1 fasc. 32 cm.

La création interprétée par un biologiste, par Albert Vandel. Extrait des Études philosophiques, nouvelle série, n° 3, 1953. Paris, Les presses universitaires, 1953; 1 fasc. 25 cm.

Philosophes et scientifiques, par Albert Vandel, in Annales de la Faculté des lettres de Toulouse, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Extraits du Bulletin biologique de la France et de la Belgique. Fasc. 1. T. LXXXIV, 1950. L'évolution d'une coaptation unisexuelle et son interprétation ontogénique (La pince du septième péréiopode des Trichoniscidæ; Crustacés, Isopodes), par Albert Vandel. Fasc. 4. T. LXXXII, 1948. Les isopodes volvationnels exoantennés et la genèse de leurs coaptations, par Albert Vandel. Paris, Laboratoire d'évolution des êtres organisés et Les presses universitaires de France; 2 fasc. 25 cm.

Le beau dans la nature et la création artistique. Discours de réception de M. le professeur Albert Vandel à l'Académie des Jeux-floraux suivi de la réponse de M. Marcel Sendrall. Toulouse, Imprimerie P. Julia, 1951; 1 fasc. 20 cm.

Mémoires du Muséum national d'histoire naturelle. Nouvelle série. Série A, Zoologie. T. VI. Fasc. 1. Les trichoniscidés (Crustacés-Isopodes) de l'hémisphère austral, par Albert Vandel. Paris, Éditions du Muséum, 1952; 1 fasc. 27 cm.

Étude des isopodes terrestres récoltés au Vénézuela par le docteur G. Marcuzzi, suivie de considérations sur le peuplement du continent de Gondwana, par Albert Vandel. Vérona, La tipografica veronese, s. d.; 1 fasc. 24,5 cm.

Grécki atomisti a Epikuros. Studie z oblasti fiziky, par Miloslav Окаl. Bratislava, Vydavatelstvo Slovenskej akademie vied, 1953; 1 vol. 21 cm.

Formación de los cráteres lunares, par Antonio Paluzie. Tarragona, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Universidad de la Republica. Apartado del nº 11 de la Revista de la Faculdad de Humanidades y Ciencias. La primulina, un nuevo principio antimicrobiano, par Eugenio Riesz. Estabilidad total y vibraciones aproximadamente periodicas, par José L. Massera. Observaciones acerca del Pirometamorfisino y la Milonitización de algunas rocas de la región de Mal Abrigo, par Jorge Chebataroff. Montevideo, 1953; 3 fasc. 24 cm.

Hæmoglobin formation and Storage iron in Protein deficiency, by Bo Hallgren. Reprinted from Acta societatis medicorum upsaliensis. Vol. LIX, n°s 3-4, 1953. Uppsala, Almqvist and Wiksells boktryckeri AB; 1 fasc. 22,5 cm.

A spectrophotometric investigation into bright and dark regions Taurus. Part. III. The distribution of obscuring material, in Arkiv for astronomi. Band 1, n° 34, by Tord Adolfsson. Stockholm, Almqvist and Wiksells boktryckeri AB; London, Lewis and C°; Paris, Librairie C. Klincksieck, 1954; 1 fasc. 24 cm.

The University of Glasgow 1451-1951. A short history, by J. D. Mackie. Glasgow, Son and Cy, 1954; 1 vol. 22 cm.

Institut catholique de Paris. Annuaire 1953-1954. Paris, Secrétariat de l'Institut catholique, 1954; 1 fasc. 21 cm.

Bulletin de l'Institut océanographique. Table générale (1904-1953). Vol. 1 à 50. Nº 1 à 1034 bis. Table des bulletins. Index des auteurs. Index des matières. Monaco, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Fonctions analytiques, par Georges Valiron, in Collection Euclide. Paris, Presses universitaires de France, 1954; 1 vol. 19 cm.

L'analyse spectrale quantitative par la flamme. I. Propriétés de la flamme. Réalisation et utilisation. II. Analyse des émissions dans la flamme, par R. Maurodineanu et H. Boiteux. Préface de Jean Cabannes. Paris, Masson et Cie, 1954; 1 vol. 29,5 cm. (présenté par M. Jean Cabannes).

Cahiers du séminaire d'économétrie, publiés sous la direction de René Roy. Paris, Éditions du Centre national de la recherche scientifique, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Eesti lindude välimääraja, par E. Kumari. Tallinn Eesti rüklik kirjastus, 1953; 1 vol. 20,5 cm.

Eesti nsv Kolhoosiasulate planeerimisest ja ehitamisest, par Artiklite Kogumik. Tallinn, Eesti rüklik kirjastus, 1953; 1 vol. 23 cm.

(A suivre).

